

Dispersionskorrekturen von DFT für Festkörperprobleme: Kohlenwasserstoffreaktionen in Zeolithen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von

Herrn Dipl.-Chem. Torsten Kerber

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. Andreas Herrmann

Gutachter:

1. Prof. Dr. Joachim Sauer
2. Prof. Dr. Marek Sierka
3. Prof. Dr. Claudia Ambrosch-Draxl

eingereicht am: 02. April 2012

Tag der mündlichen Prüfung: 28. August 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Einleitung	6
2.2	Wellenfunktionsbasierte Methoden	6
2.3	Atomzentrierte Basissätze	8
2.4	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	9
2.5	QM:QM-Einbettungsmethoden	10
2.6	Dispersionswechselwirkungen	11
3	Programmentwicklung	21
3.1	Berechnung der Dispersionskorrektur	22
3.2	Fitten von Dispersionsparametern	23
4	Weitreichende Dispersionskorrektur für Graphit	27
4.1	Einleitung	28
4.2	Modelle und Methoden	31
4.3	Ergebnisse und Diskussion	33
4.4	Zusammenfassung	38
5	Struktur und Reaktivität von Butylkationen in der Gasphase	39
5.1	Einleitung	40
5.2	Methoden und Modelle	40
5.3	C _{2...4} -Kohlenwasserstoffe	41
5.4	C _{2,3} ⁺ -Alkylkationen	43
5.5	Strukturen der Butylkationen	45

5.6	Reaktionen der Butylkationen	52
5.7	Zusammenfassung	54
6	Berechnung von Reaktionsenergien und Barrieren mit chemischer Genauigkeit	57
6.1	Die [MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Methode	58
6.2	Die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode	59
6.3	Anwendung: Die Stabilität des tertiären Butylkations	61
6.4	Benötigte Ressourcen	68
6.5	Fehlerabschätzung	69
6.6	Zusammenfassung	73
7	Die Reaktionen von Buten mit dem Zeolith Ferrierit	77
7.1	Einleitung	78
7.2	Methoden und Modelle	79
7.3	H-FER: Der unbeladene Zeolith	80
7.4	Adsorption der C ₄ -Alkene (π -Komplexe)	82
7.5	Adsorption der C ₄ ^R -Cycloalkane	86
7.6	Butylkationen	88
7.7	Oberflächenalkoxide	90
7.8	Die C ₄ -H-FER-PES	92
7.9	Vergleich mit anderen Methoden	96
7.10	Übergangsstrukturen	98
7.11	Zusammenfassung	102
8	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Methoden und Programme	109
1	Konvergenzkriterien für alle Rechnungen	110
2	Parameter für die Dispersionskorrektur	110
3	Graphit	110
4	Struktur und Reaktivität von Butylkationen in der Gasphase	111
5	Die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode	111
	Strukturen der Kohlenwasserstoffe und Alkylkationen in der Gasphase	113
	Selbstständigkeitserklärung	137
	Danksagung	139

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Korrektur weitreichender Dispersionswechselwirkungen für Dichtefunktionaltheorie für Rechnungen unter Anwendung periodischer Randbedingungen erweitert.

Am Beispiel des Graphit wird der Einfluss der Dispersionskorrektur auf Strukturparameter und Energien gezeigt. Die berechneten Werte für Schichtabstand und Wechselwirkungsenergie stimmen sehr gut mit experimentell bestimmten Daten überein. Anhand von Clusterstudien wird gezeigt, dass die Dispersionskorrektur nur sehr langsam mit der Systemgröße konvergiert. Die genaue Beschreibung der Dispersionswechselwirkungen zwischen Graphitschichten mit der PBE+D-Methode ist nur bei Anwendung periodischer Randbedingungen oder durch eingebettete Clustermodelle möglich.

Der Vergleich der PBE+D- mit der genauen, aber sehr aufwendigen [MP2:PBE+ Δ CCSD(T)]-Methode zeigt, dass die strukturellen Unterschiede zwischen beiden Methoden gering sind. Die berechneten Reaktionsenergien unterscheiden sich hingegen deutlich.

Die neu entwickelte, effiziente [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode ergänzt die PBE+D-Energie um zwei Korrekturterme. Der erste Term, die Δ MP2-Korrektur, behebt die Überstabilisierung polarer Strukturen (PBE) mit einer MP2-Rechnung am Basissatzlimit. Der zweite Term überprüft die Δ MP2-Korrektur durch eine CCSD(T)-Rechnung für einen kleinen Cluster.

Die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode wird für die Reaktion von C₄H₈-Kohlenwasserstoffen mit H-Ferrierit angewendet. In der Zeolithpore wurden π -Komplexe, Butylkationen und Oberflächenalkoxide als Intermediate identifiziert. Die Isomerisierung von Butenen in der H-Ferrierit-Pore wird mit der Umlagerung linearer Butylkationen in der Gasphase verglichen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in beiden Fällen die Bildung des *tert*-Butylkations aus einem methylverbrückten Butylkation. Die CCSD(T)-Methode ist zur Bestimmung genauer Energieprofile erforderlich.

Schlagwörter: *Dispersion, Dichtefunktionaltheorie, Zeolithe, Butenisomerisierung*

Kapitel **1**

Einführung

Dispersionskorrekturen von DFT

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist aufgrund der Effizienz und Genauigkeit eine der wichtigsten quantenchemischen Methoden für theoretische Beschreibung von Feststoffen und heterogener Katalyse.[1–3] Jedoch können viele der derzeit weit verbreiteten Dichtefunktionale weitreichende Wechselwirkungen nicht korrekt beschreiben.[4]

In den letzten Jahren wurden unterschiedliche Ansätze verfolgt, um Dispersion mit Dichtefunktionalen zu beschreiben.[5–12], Ein pragmatischer Ansatz ist die Verwendung eines Korrekturterms als Summe über gedämpfte Atompaarbeiträge.[13–16] Die Grundidee für diesen Ansatz geht auf den in den 1970er Jahren veröffentlichten Ansatz für die empirische Beschreibung der Dispersion im Rahmen der Hartree-Fock-Methode zurück.[17, 18] In dieser Arbeit wird der molekulare Ansatz [16] auf Festkörperprobleme erweitert (Kap. 2.6 (S. 11)). Die Berechnung der Dispersionskorrektur für den Festkörper erfolgt als Ewald-Summation. Die Routinen für die Berechnung wurden in unterschiedlichen, quantenchemischen Programmen implementiert (Kap. 3 (S. 21)).

Die PBE+D-Methode unter Anwendung periodischer Randbedingungen wird am Beispiel Graphit validiert (Kap. 4 (S. 27)). Dabei werden die berechneten Strukturparameter und Energien mit Referenzwerten verglichen und die Konvergenz der Dispersionskorrektur mit der Systemgröße untersucht.

Für die genauen Berechnung von Reaktionsprofilen für Kohlenwasserstoffreaktionen in Zeolithen wurde die [MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Methode entwickelt.[19] Bei Anwendung dieser Methode auf die Methylierung von Alkenen in Zeolithen konnten experimentelle Barrieren mit chemischen Genauigkeit bestimmt werden.[20] Den größten Anteil an dieser Methode hat die Berechnung der Dispersionsbeiträge für Festkörper. Ausgehend von der PBE+D-Methode wird die effiziente [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode entwickelt und mit der Referenzmethode am Beispiel der Bildung des *tert*-Butylkations in H-Ferrierit verglichen (Kap. 6 (S. 57)).

Kohlenwasserstoffreaktionen in Zeolithen

Die Reaktionen von Kohlenwasserstoffen in Zeolithen sind bedeutende petrochemische Reaktionen.[21, 22] Experimentelle Untersuchungen zur Skelettisomerisierung von But-1-en zur Bildung von Isobuten in H-FER sind aufgrund der Vielzahl der möglichen Nebenreaktionen (beispielsweise Cracking und Dimerisierung) sehr schwierig.[23–26] Anschließend wird die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode auf das System C₄H₈ in H-Ferrierit angewendet (Kap. 7 (S. 77)).

Abhängig von der verwendeten Methode wurde die experimentelle, scheinbare Akti-

vierungsenergie für einen solchen Mechanismus zu $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [24] und $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.[27] Als Alternative wird auch ein bimolekularer (oder pseudomonomolekularer) Mechanismus diskutiert.[26, 28]

Ein möglicher Reaktionsmechanismus der Butenisomerisierung ist die monomolekulare Umlagerung unter der Bildung von Butylkationen. Das Energieprofil für den monomolekularen Mechanismus wird mit der [PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Methode berechnet und mit der Reaktivität von Butylkationen in der Gasphase (Kap. 5 (S. 39)) verglichen.

Verwendete Nomenklatur

In den jedem Kapitel werden die Strukturen fortlaufend nummeriert (**16**), ähnliche Strukturen werden in Gruppen zusammengefasst (**16a**). Die Referenz auf eine Struktur in einem anderen Kapitel erfolgt durch die zusätzlich durch die Angabe der Kapitelnummer (**K5–16a**). Jede Struktur wird zusätzlich durch eine verkürzte Formel gemäß der folgenden Regeln beschrieben.

1. Zur Vereinfachung wird nur in Kohlenwasserstoffen die Anzahl der Kohlenstoffatome angegeben, die kovalent gebundenen Wasserstoffatome werden nicht gezeigt.
 - Butan: C_4
2. Mehrfachbindungen oder die Ringgröße werden durch hochgestellte Indizes gekennzeichnet.¹
 - Butene: $^X\text{C}_4^=$ und Methylcyclopropan: $\text{C}_4^{3\text{R}}$
3. Das Symbol für Butylkationen entspricht dem des deprotonierten C_4 -Alkens bei dem der Index für die Doppelbindung durch eine Kennzeichnung der positiven Ladung ersetzt wurde, verdrehte Strukturen erhalten zusätzlich den Index $^{\angle}$.
 - *tert*-Butylkation $^t\text{C}_4^+$ und (Z)-artiges *sek.*-Butylkation $^{\text{Z}\angle}\text{C}_4^+$
4. $\text{A} \cdot \text{B}$ ist die Bezeichnung für ein nicht-klassisches Kation und die Adsorptionsstruktur eines nicht kovalent gebundenen Kohlenwasserstoffs in einem Zeolithen.
 - Ethylkation: $\text{H}^+ \cdot \text{C}_2^=$
 - *tert*-Butylkation im Zeolithen: $\text{Z}^- \cdot ^t\text{C}_4^+$
5. Oberflächenalkoxiden sind durch die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem Brønstedtzentrum des Zeolithen charakterisiert.

¹ Für X gilt I=Isobuten, E=(E)-But-2-en, Z=(Z)-But-2-en und N=But-1-en.

riert.

- Isobutyloxid im Zeolithen: $Z-iC_4$

6. Wenn nötig, wird die Position n des Brønstedtzentren im Zeolithen als O^n angegeben.

7. Für die Reaktion $A^+ \longrightarrow B^+$ lautet die Übergangsstruktur $[A^+ / B^+]^\ddagger$.

- $A^+ \longrightarrow [A^+ / B^+]^\ddagger \longrightarrow B^+$ bezeichnet.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel soll nur einen kurzen Abriss über die Grundzüge der verwendeten Methoden geben. Für eine ausführliche Darstellung und Referenzierung der bekannten Standardmethoden in den Kapiteln 2.1 bis 2.4 wird auf Lehrbücher der computerunterstützten, theoretischen Chemie (beispielsweise [29, 30]) verwiesen.

2.1 Einleitung

Die quantenchemische Beschreibung von heterogenen Katalyseprozessen mit *ab initio*-Verfahren kann mit Gasphasenmodellen oder als Festkörpern (periodische Randbedingungen) erfolgen. Erstere sind meistens kleiner und können daher mit den akkuraten, wellenfunktionsbasierten Methoden beschrieben werden. Die Beschreibung großer Systeme unter periodischen Randbedingungen¹ kann derzeit nur mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie erfolgen. QM:QM-Methoden vereinigen beide Ansätze. Die Referenz [3] gibt einen Überblick über derzeit standardmäßig verwendeten Methoden.

Für Rechnungen unter periodischen Randbedingungen wird die Kristallstruktur durch die Translation der Einheitszelle in x , y und z -Richtung vollständig beschrieben. Durch die Einführung des reziproken Raumes können viele Rechnungen beschleunigt werden. Die Zellvektoren \vec{h} im reziproken Raum werden durch

$$\vec{h} = 2\pi\tilde{\mathbf{H}}^{-1}\vec{k} \quad (2.1)$$

definiert, dabei entspricht $\tilde{\mathbf{H}}$ der transponierten Matrix der Zellvektoren. \vec{k} ist ein Vektor, der die Koordinaten im reziproken Raum enthält.

2.2 Wellenfunktionsbasierte Methoden

2.2.1 Die Hartree-Fock-Methode (HF)

Die Hartree-Fock-Methode ist eine Näherungslösung für die zeitunabhängige Schrödingergleichung. Die Wellenfunktion wird dazu als antisymmetrisches Produkt (Slaterdeterminante) von Einelektronenwellenfunktionen (Orbitalen) angesetzt. Der Einelektronen-Fock-Operator \hat{f}_i ist definiert als:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_i^{\text{Kerne}} \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i^{\text{HF}}(j) \quad (2.2)$$

Der erste Term ist der Operator für die kinetische Energie, der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und allen Kernen, $V_i^{\text{HF}}(j)$ ist das gemittelte HF-Potential aller Elektronen.

2.2.2 Møller-Plesset-Störungstheorie (MP n)

Das Prinzip der Störungsrechnung ist ein Standardverfahren, um die näherungsweise Lösung von komplexen (physikalischen) Fragestellungen zu erhalten. Dazu wird das

¹ Mehrere Hundert Atome in der Einheitszelle

Problem zunächst auf ein bekanntes Grundproblem zurückgeführt und dann der Unterschied zum komplexen System als eine Störung im System eingeführt, dabei sollte diese möglichst klein im Vergleich zum Grundproblem sein.[31]

Im Jahre 1934 wurde dieses Prinzip von Møller und Plesset zur Beschreibung der fehlenden Elektronenkorrelation innerhalb HF-Methode angewendet. Als ungestörtes System wird die HF-Lösung \hat{H}_{HF} ,² angenommen. Der Hamiltonoperator für das Gesamtsystem ergibt sich dann zu:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{HF}} + \lambda \hat{X}, \quad (2.3)$$

dabei ist λ ein dimensionsloser Parameter, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, \hat{X} ist die Störung (Elektronenkorrelation). Zur Lösung des Störungsproblems werden die Wellenfunktion und die Eigenwerte in Gl. 2.3 nach λ in einer Taylorreihe entwickelt. Das höchste Glied n an dem die Taylorreihe abgeschnitten wird, definiert die Ordnung der Störungsrechnung (MP n). Aufgrund der guten Genauigkeit bei vertretbarem Rechenaufwand hat sich die MP2-Methode als Standard etabliert, sie skaliert mit N^5 mit der Systemgröße.

2.2.3 Coupled Cluster (CCSD(T))

Eine weitere Methode zur Berechnung der Elektronenkorrelation ist die Coupled-Cluster-Methode. Die Theorie wurde ursprünglich von Coester und Kümmel im Kontext der Kernphysik entwickelt und später von Čížek für die Berechnung der Elektronenkorrelation in chemischen Systemen angewandt. Die Coupled-Cluster-Wellenfunktion Ψ wird ausgehend von der Hartree-Fock-Wellenfunktion Ψ_{HF} als

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Psi_{\text{HF}} \quad (2.4)$$

definiert. Der Clusteroperator \hat{T} ist die Summe von allen Anregungen³ in einem N -Elektronensystem:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_N \quad (2.5)$$

Dieser Ansatz wird dann zur Lösung des Eigenwertproblems:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.6)$$

verwendet. In der Praxis wird meist CCSD(T) angewendet, die Methode verwendet \hat{T}_1 (Singles, S) und \hat{T}_2 (Doubles, D), während die Triple-Beiträge im Rahmen einer Störungsrechnung bestimmt werden. Jedoch steigt der Rechenbedarf einer CCSD(T)-

² Summe der Eielektronen-Fock-Operatoren: $\hat{H}_{\text{HF}} = \sum_i f_i$

³ \hat{T}_i beschreibt die Anregung von i Elektronen

Rechnung mit N^7 mit der Systemgröße an. Eine solche Rechnung kann daher nur mit einem kleinen Molekül als Referenzrechnung durchgeführt werden.

2.3 Atomzentrierte Basissätze

In den vorangegangenen Abschnitte wurde die Wellenfunktion Ψ stets als Variable angegeben. Ψ wird Rahmen des LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atomic Orbitals) wird ein Molekülorbital Φ als Linearkombination von Atomorbitalen φ_i definiert:

$$\Phi = \sum_i^N a_i \varphi_i \quad (2.7)$$

Je größer die Anzahl N der verwendeten Atomorbitale desto besser kann die tatsächliche Wellenfunktion beschrieben werden. Da der Rechenaufwand mit der Anzahl der Basisfunktionen steigt, ist die Wahl der Basis stets ein Kompromiss zwischen Größe und benötigter Rechenzeit.

Der Fehler durch Verwendung einer unvollständigen Basis wird als BSIE (Basis Set Incompleteness Error) bezeichnet. Dunning entwickelte durch systematisches Erweitern die Klasse der cc-pVnZ-Basissätze⁴. Durch Extrapolation der Totalenergien mit unterschiedlichen Basissätzen (dieser Klasse kann die Energie auf das Basissatzlimit extrapoliert werden. Für die Extrapolation der Hartree-Fock-Energie wird in dieser Arbeit der Ansatz

$$E(n) = E(\infty) + be^{-1.5n} \quad (2.8)$$

für die Korrelation hingegen

$$E(n) = E(\infty) + bn^{-3} \quad (2.9)$$

verwendet. Die mittels 2-Punktextrapolation mit $n = 3$ und $n = 4$ bestimmte Energie $E(\infty)$ wird als cbs(3, 4) bezeichnet.

Für eine bimolekulare Reaktion



stehen im Produkt $A \cdot B$ mehr Basisfunktionen durch Superposition der Basis von A und B zur Verfügung. Dies führt zu einer Erniedrigung der Totalenergie für den $A \cdot B$ -Komplex. Dieser Fehler wird als BSSE (Basis Set Superposition Error) bezeichnet. Die Counterpoise-Korrektur ist ein Standardverfahren zur Berechnung einer BSSE-freien

⁴ $n = 2(\text{D}), 3(\text{T}), 4(\text{Q}), \dots$

Reaktionsenergie ΔE^{cp} .⁵

$$\begin{aligned}\Delta E^{\text{cp}} = & E(\text{A}\cdot\text{B}) - E(\text{A}) - E(\text{B}) \\ & + [E(\text{A})//\text{A}\cdot\text{B} - E(\text{A}(\text{b}))//\text{A}\cdot\text{B}] \\ & + [E(\text{B})//\text{A}\cdot\text{B} - E(\text{B}(\text{a}))//\text{A}\cdot\text{B}]\end{aligned}\quad (2.10)$$

Der Ausdruck $E(\text{A})//\text{A}\cdot\text{B}$ bezeichnet die Berechnung von (A) mittels Einzelpunktrechnung an der Struktur von $\text{A}\cdot\text{B}$, $\text{A}(\text{b})$ kennzeichnet eine Rechnung von der Struktur A in der vereinten Basis aus AB .⁶ Die ersten drei Terme in Gl. 2.10 (erste Zeile) entspricht der gewöhnlichen Berechnung der Bildungsenergie von $\text{A}\cdot\text{B}$ aus A und B gemäß Gl. R-2.1.

Für *ab initio*-Rechnungen unter periodischen Randbedingungen werden neben atomzentrierten Basissätze auch ebene Wellen (plane wave, pw) verwendet.⁷ Aus Performancegründen werden für die Beschreibung der Elektronen in Kernnähe Pseudopotentiale verwendet. Ebene Wellen besitzen definitionsgemäß keinen BSSE und die Größe der Basis wird nur durch einen Parameter, die Cutoff-Energie E_{cut} bestimmt.

2.4 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die Dichtefunktionaltheorie bietet einen anderen konzeptionellen Zugang zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung. Die theoretische Grundlage liefern die beiden Hohenberg-Kohn-Theoreme. Das erste HK Theorem besagt, dass jede Observable durch die Grundzustandselektronendichte allein bestimmt werden kann. Das zweite Theorem besagt, dass das Energiefunktional dem Variationsprinzip unterliegt. Die Form des Funktionals⁸, welches für die Grundzustandselektronendichte die exakte Energie liefert, ist jedoch unbekannt. Eine mögliche Lösung des Problems ist die Formulierung der DFT nach Kohn und Sham.

Ein einfacher Ansatz zur Beschreibung der Elektronendichte ist ein uniformes Elektronengas (LDA). Eine Verbesserung dieses Ansatzes wird durch Verwendung des Elektronengases und die Ableitung der Dichte erreicht. Dieser Ansatz wird das gradientenkorrigierte Dichtefunktionale (GGA) bezeichnet. In dieser Arbeit wird das GGA-Funktional PBE, benannt nach den Wissenschaftlern Perdew, Burke und Ernzerhof, verwendet.

Zwei Probleme in PBE bleiben bestehen: Self-Interaction und fehlende Dispersion.

⁵ Die in der computerunterstützten Chemie übliche Nomenklatur A/B für eine Einzelpunktrechnung mit der Methode A an einer mit B optimierten Struktur wird in dieser Arbeit verwendet.

⁶ Die Atome von B sind in einer $\text{A}(\text{b})$ Rechnung so genannte Geisteratome, da sich an ihrer Stelle die leeren Basisfunktionen befinden.

⁷ In diesem Fall wird die Wellenfunktion als periodische Funktion repräsentiert.

⁸ Im Speziellen das Austausch-Korrelationsfunktional

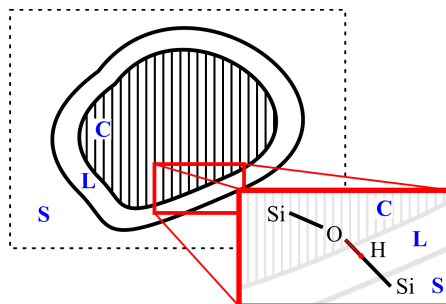


Abbildung 2.1: Definition des aktiven Zentrums (Cluster (C) + Linkatome (L)) in einem Hostsystem (S). Definition eines Linkatoms (H) am Beispiel einer Si – O-Bindung an der Cluster-System-Grenze.

Erste ist ein Beitrag zur Energie aus der Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst. Dass Dispersionswechselwirkungen durch LDA- und GGA-Funktionale nicht erfasst werden, ist auf die Verwendungen einer lokalen Dichte und deren Ableitung zurückzuführen.

2.5 QM:QM-Einbettungsmethoden

Die Beschreibung von chemischen Reaktionen von Festkörpern mit Molekülen in der Gasphase kann in vielen Fällen in zwei einzelne Probleme aufgespalten werden:

- Chemische Reaktion an dem aktiven Zentrum
- Einfluß des Festkörpers auf die Reaktion

Bereits 1976 wurde das Prinzip der Einbettung vorgeschlagen, demnach werden die beiden Problemen mit unterschiedlichen, quantenchemischen Methoden beschrieben und die Ergebnisse zur Bildung des kombinierten Potentialenergiefläche (PES) genutzt.[32]

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Subtraktionsmethode mit mechanischer Einbettung genutzt. Dazu wird innerhalb eines Systems (S) das aktive Zentrum als Cluster (C) definiert (Abb. 2.1). Falls für die Definition von C chemische Bindungen gebrochen werden, müssen diese durch Linkatome abgesättigt werden. C umfasst demnach das aktive Zentrum und die Linkatome, die mit der akkuraten Methode (High-level-Methode, HL) berechnet werden sollen. S hingegen wird mit der effizienten Low-level-Methode (LL) beschrieben. Die Gesamtenergie $E_{\text{HL:LL}}$ ergibt sich gemäß

$$E_{\text{HL:LL}}(\text{C:S}) = E_{\text{LL}}(\text{S}) - E_{\text{LL}}(\text{C} + \text{L}) + E_{\text{HL}}(\text{C} + \text{L}) \quad (2.11)$$

aus den drei Teilen $E_{\text{LL}}(\text{S})$, $E_{\text{LL}}(\text{C} + \text{L})$ und $E_{\text{HL}}(\text{C} + \text{L})$. Die ersten beiden Terme sind das System berechnet mit der LL-Methode, der letzte Term ist der Cluster beschrieben

mit der HL-Methode. Die Definition von Linkatomen führt zu einer Erhöhung der Anzahl der Freiheitsgrade im System, welche durch Beschränkungen⁹ bezüglich der Linkatome eliminiert werden können.[33]

Das beschriebene Schema kann für alle Kombinationen aus HL- und LL-Methoden verwendet (MP2:DFT oder DFT:Kraftfeld). Die Größe des eingebetteten Clusters hängt von den verwendeten Methoden und des betrachteten Systems ab. Die Überprüfung der Konvergenz der berechneten Eigenschaften (beispielsweise Reaktionsenergien) mit der Clustergröße ist für QM:QM-Einbettungsrechnungen obligatorisch.

2.6 Dispersionswechselwirkungen

2.6.1 Einleitung

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick über die physikalischen Ursachen und Berechnungsmöglichkeiten von van-der-Waals-Wechselwirkungen geben, dabei wird auf ausführliche Herleitungen verzichtet. Referenz [34] befasst sich ausführlich mit der Behandlung der van-der-Waals-Wechselwirkungen in der theoretischen Chemie.

Die Elektronenkorrelation ist der physikalischen Ursprung der Dispersion. Korrelationseffekte können deshalb nicht mit der Hartree-Fock-Methode beschrieben werden.

2.6.2 Dispersionskorrektur für DFT

Die akkurate Berechnung der Dispersionswechselwirkungen im Rahmen der DFT ist für die theoretische Chemie von großem Interesse. Daher wurden mehrere Versuche unternommen, diese in Dichtefunktionalmethoden zu berücksichtigen. Eine Übersicht über Möglichkeiten der Berechnung von Dispersionswechselwirkungen gibt Referenz [35] für Kraftfelder und Referenz [36] für DFT.

Der einfachste Ansatz ist die Erweiterung des Energie einer Dichtefunktionalmethode um einen Dispersionsanteil. Die Definition der Gesamtenergie $E_{\text{DFT+D}}$ für die DFT+D-Methode erfolgt als:

$$E_{\text{DFT+D}} = E_{\text{DFT}} + s_6 E_{\text{D}}. \quad (2.12)$$

Zusätzlich wird der dichtefunktionalabhängige Skalierungsparameter s_6 eingeführt, der die unterschiedliche Beschreibung der Dispersion in den verschiedenen Funktionalen berücksichtigt. Dieser Ansatz wurde in der Parametrisierung von S. Grimme[16] in den letzten Jahren sehr erfolgreich¹⁰ angewendet und soll im Rahmen dieser Arbeit von

⁹ Die Gradienten der Energie bezüglich der Kernkoordinaten wird analog zu Gl. 2.11 berechnet, die für die Atome an der Cluster-System-Grenze um Beiträge der Linkatome korrigiert werden.

¹⁰ Mehr als 500 Zitate in vier Jahren, laut ISI Web of Knowledge, Stand: Oktober 2010.

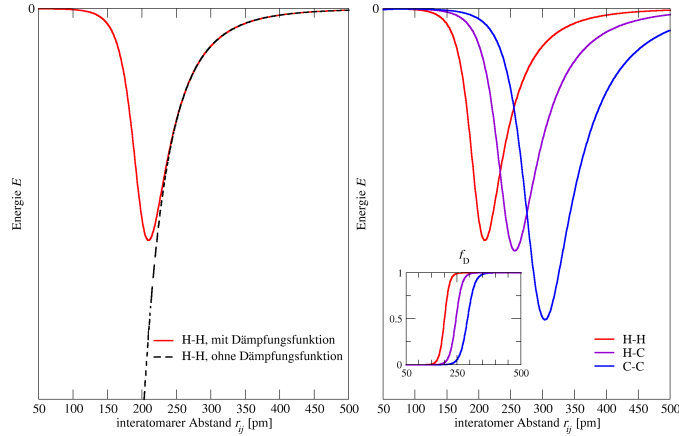


Abbildung 2.2: Links: Dispersionsbeitrag in Abhängigkeit des interatomaren Abstandes $|\vec{r}_{ij}|$ mit und ohne Dämpfungsfunktion für das Atompaar H–H, rechts: Vergleich der Dispersionskorrektur für die Atompaare H–H, H–C und C–C und die Dämpfungsfunktion f_D in Abhängigkeit vom Abstand $|\vec{r}_{ij}|$

Molekülen auf periodische Randbedingungen erweitert werden. Zu Berechnung dieser Dispersionskorrektur werden drei unterschiedliche Arten von Parametern benötigt:

- der funktionalabhängige Skalierungsfaktor s_6 ,
- der Paarparameter $C_6(i, j)$ und
- die Dämpfungsfunktion f_D .

Die unterschiedlichen Dichtefunktionale beschreiben Dispersionsanteile mehr oder weniger stark. Um die Unterschiede zwischen den verschiedenen Funktionalen auszugleichen, wurde der Skalierungsparameter eingeführt.[15, 16]

Der van-der-Waals-Parameter $C_6(i, j)$ ist ein Maß für die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Atomen i und j . In dem hier verwendeten Ansatz wird der Paarparameter $C_6(i, j)$ aus atomaren Paarparametern $C_6(i)$ gemäß der Kombinationsregel

$$C_6(i, j) = \sqrt{C_6(i) \cdot C_6(j)} \quad (2.13)$$

berechnet.

Die Bestimmung von van-der-Waals-Parameter $C_6(i, j)$ kann beispielsweise mit Polarisierbarkeiten [37], frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten, die experimentell [38] oder theoretisch[7] berechnet werden können, sowie durch Fitten an Ergebnissen von Post-HF-Berechnungen[16] erfolgen.

Die Dämpfungsfunktion f_D ist notwendig um die Dispersionskorrektur auf den weitreichenden Bereich zu begrenzen. Da die Dämpfungsfunktion ein mathematisches Konstrukt ist, die keine direkte physikalische Bedeutung besitzt, existieren unterschiedlicher Ansätze für die exakte Form der Dämpfungsfunktionen. In dieser Arbeit wird der Ansatz und Parametrisierung von S. Grimme[16] verwendet.

$$f_D = f_D(|\vec{r}_{ij}|, R(i, j)) = \frac{1}{1 + \exp\left[-d\left(\frac{|\vec{r}_{ij}|}{R(i, j)} - 1\right)\right]} \quad (2.14)$$

dabei ist $|\vec{r}_{ij}|$ der interatomare Abstand und $R(i, j)$ der van-der-Waals-Radius als Parameter für das Atompaar (i, j) , der aus den atomaren Parametern $R(i)$ und $R(j)$ berechnet wird:

$$R(i, j) = R(i) + R(j) \quad (2.15)$$

Das Diagramm auf der linken Seite der Abbildung 2.2 zeigt den Vergleich des Wertes der gedämpften Dispersionskorrektur für das Atompaar H-H mit dem ungedämpften Fall in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Wasserstoffatome. Die Dämpfungsfunktion bewirkt, dass im Bereich der normalen H-H-Bindungslänge (74.2 pm, [39]) der Beitrag der Dispersionskorrektur vernachlässigbar klein ist. Für einem H-H-Abstand größer als 250 pm findet praktisch keine Dämpfung mehr statt.

Das Diagramm auf der rechten Seite der Abb. 2.2 zeigt den Vergleich der gedämpften Dispersionskorrektur in Abhängigkeit des interatomaren Abstandes für die Atompaare H-H, C-C und H-C und die zugehörigen Dämpfungsfunktion f_D . Durch die Erhöhung des van-der-Waals-Radius erhöht sich der Bereich in dem die Dämpfungsfunktion den Dispersionsbeitrag beeinflusst. Für einen gegebenen Abstand wird der Wert eines ungedämpften Dispersionsbeitrages durch den $C_6(i, j)$ -Paarparameter bestimmt. Für ein Atompaar konvergiert die Dämpfungsfunktion bezüglich des interatomaren Abstandes viel schneller als der r^{-6} -Term.

2.6.3 Die Dispersionskorrektur für Moleküle

Die Energie

Die Dispersionskorrektur für Moleküle ist definiert als:

$$E_D = - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij}|^6} f_D \quad (2.16)$$

Die Gradienten

Die erste Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten für eine beliebige Dämpfungsfunktion f_D lautet:

$$\frac{\partial E_D}{\partial x_p} = - \sum_j \left[-6 \frac{C_6(p, j)}{|\vec{r}_{pj}|^7} f_D + \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{pj}|^6} \frac{\partial f_D}{\partial |\vec{r}_{pj}|} \right] \frac{\Delta x_{pj}}{|\vec{r}_{pj}|} \quad (2.17)$$

Für die hier verwendete Dämpfungsfunktion gilt:

$$\frac{\partial f_D(|\vec{r}_{ij}|, R(i, j))}{\partial |\vec{r}_{ij}|} = \frac{\partial}{\partial |\vec{r}_{ij}|} \left(1 + \exp \left[-d \left(\frac{|\vec{r}_{ij}|}{R(i, j)} - 1 \right) \right] \right)^{-1} \quad (2.18)$$

$$= \frac{d \exp \left[-d \left(\frac{|\vec{r}_{ij}|}{R(i, j)} - 1 \right) \right]}{\left(1 + \exp \left[-d \left(\frac{|\vec{r}_{ij}|}{R(i, j)} - 1 \right) \right] \right)^2 R(i, j)} \quad (2.19)$$

Die zweite Ableitung

Für die Bildung der zweiten Ableitung der Energie bezüglich der Kernkoordinaten muss die Ableitung der Gl. 2.17 nach den Koordinaten y_q des Atoms q gebildet werden. Für die zweite Ableitung der Energie nach den x und y -Koordinaten der Atome q und p gilt für eine beliebige Dämpfungsfunktion :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial y_q \partial x_p} &= \left[6 \frac{C_6(p, q)}{|\vec{r}_{pq}|^8} f_D - \frac{C_6(p, q)}{|\vec{r}_{pq}|^7} \frac{\partial f_D}{\partial |\vec{r}_{pq}|} \right] \delta_{xy} \\ &\quad - \left[48 \frac{C_6(p, q)}{|\vec{r}_{pq}|^{10}} f_D - 13 \frac{C_6(p, q)}{|\vec{r}_{pq}|^9} \frac{\partial f_D}{\partial |\vec{r}_{pq}|} + \frac{C_6(p, q)}{|\vec{r}_{pq}|^8} \frac{\partial^2 f_D}{\partial |\vec{r}_{pq}|^2} \right] \\ &\quad \cdot \Delta x_{pq} \Delta y_{pq} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Der einzige unbekannte Term ist nun noch $\frac{\partial^2 f_D}{\partial |\vec{r}_{pq}|^2}$, der sich aus Gl. 2.19 durch weiteres Ableiten nach $|\vec{r}_{pq}|$ ergibt.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f_D(|\vec{r}_{ij}|, R(i, j))}{\partial |\vec{r}_{pq}|^2} &= \frac{2d^2 \exp \left[-2d \left(\frac{|\vec{r}_{pq}|}{R(p, q)} - 1 \right) \right]}{\left(1 + \exp \left[-d \left(\frac{|\vec{r}_{pq}|}{R(p, q)} - 1 \right) \right] \right)^3 R(p, q)^2} \\ &\quad - \frac{d^2 \exp \left[-d \left(\frac{|\vec{r}_{pq}|}{R(p, q)} - 1 \right) \right]}{\left(1 + \exp \left[-d \left(\frac{|\vec{r}_{pq}|}{R(p, q)} - 1 \right) \right] \right)^2 R(p, q)^2} \end{aligned} \quad (2.21)$$

2.6.4 Ewald-Summation für R^{-6}

Die Energie [40]

Sollen Dispersionsbeiträge für ein Kristallgitter berechnet werden, so muss die Summe über die Beiträge für alle Paare von Atomen der Einheitszelle (i) und allen Atomen des gesamten Festkörpers (j) berechnet werden.

$$E_{\infty} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{L}} \sum_{j=1}^N \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} \quad (2.22)$$

mit

$$\vec{r}_{ij\vec{L}} = \vec{r}_{ij} - \vec{L} \quad (2.23)$$

Die Ewald-Summation ist eine Methode um unendliche Gittersummen im direkten Raum effizient zu berechnen. Die Gittersumme für das gesamte Kristallgitter wird so in zwei Teilsummen für den direkten und den reziproken Raum aufgespalten, dass beide Teilsummen in den jeweiligen Räumen schnell konvergieren. Der Ansatz der Ewald-Summation für die ungedämpften Dispersionsbeiträge lautet somit:

$$E_{\infty} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{L}, i, j} \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} \phi_{ij\vec{L}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{L}, i, j} \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} (1 - \phi_{ij\vec{L}}) \quad (2.24)$$

In Referenz [41] wurde für diese Summation folgende Gewichtungsfunktion $\phi_{ij\vec{L}}$ verwendet:

$$\phi_{ij\vec{L}} = \left(a_{ij\vec{L}}^{-6} + a_{ij\vec{L}}^{-4} + \frac{1}{2} a_{ij\vec{L}}^{-2} \right) e^{-a_{ij\vec{L}}^2}, \quad (2.25)$$

mit

$$a_{ij\vec{L}} = \frac{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|}{\eta}. \quad (2.26)$$

η ist ein frei wählbarer Gewichtungsfaktor, a der gewichte Abstand zwischen den Atomen i und j im direktem Raum.

Mit steigendem \vec{L} konvergiert $\phi_{ij\vec{L}}$ sehr schnell gegen Null. Somit werden die Beiträge zur ersten Teilsumme in Gl. 2.24 schnell vernachlässigbar. Die zweite Teilsumme konvergiert hingegen nur sehr langsam im direkten Raum. Zur Beschleunigung der Konvergenz der zweiten Teilsumme wird diese mittels Fourier-Transformation in eine Summe über das reziproke Gitter umgewandelt. Diese konvergiert im reziproken Raum deutlich schneller als die ursprüngliche Teilsumme im direkten Raum. Die Anwendung der Ewald-Summation auf Gittersummen ist in den Referenzen [40, 41] gezeigt. Die Energie E_{∞}

ergibt sich zu:

$$E_\infty = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 \quad (2.27)$$

Die einzelnen Terme T1 bis T4 lauten:

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{1}{2\eta^6} \sum_{\vec{L}, i, j} C_6(i, j) \left(a_{ij\vec{L}}^{-6} + a_{ij\vec{L}}^{-4} + \frac{1}{2} a_{ij\vec{L}}^{-2} \right) e^{-a_{ij\vec{L}}^2} \\ T_2 &= \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{24V} \sum_{\vec{h}, i, j} C_6(i, j) \cos \left(\vec{h} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right) \\ &\quad \cdot |\vec{h}|^3 \left[\pi^{\frac{1}{2}} \operatorname{erfc}(b) + \left(\frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right] \\ T_3 &= \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{6V\eta^3} \sum_{i, j} C_6(i, j) \\ T_4 &= -\frac{1}{12\eta^6} \sum_i C_6(i, i) \end{aligned} \quad (2.28)$$

V ist das Volumen der Einheitszelle, $\operatorname{erfc}(z)$ die Fehlerfunktion. b ist die gewichtete Länge der Zellvektoren im reziproken Raum:

$$b = \frac{1}{2} |\vec{h}| \eta \quad (2.29)$$

Der Term T_1 berechnet den Anteil an der Energie im direkten Raum und der Term T_2 im reziproken Raum. Die Summanden T_3 und T_4 werden als Spezialfälle für $\vec{h} = 0$ beziehungsweise $\vec{L} = 0$ und $i \neq j$ erhalten.

Ein optimaler Gewichtungsfaktor η sorgt für ein rasches Abklingen beider Summationen sowohl im direkten als auch im reziproken Raum. Die beste Performance und die Genauigkeit der Rechnungen im direkten und reziproken Raum kann erreicht werden, wenn $a \approx b$. Für eine Zelle mit $|\vec{l}_x| < |\vec{l}_y|, |\vec{l}_z|$ und $|\vec{h}_c| < |\vec{h}_a|, |\vec{h}_b|$ kann ein geeignetes η_0 mittels

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{V}{\pi l_y \sin \gamma}} \quad (2.30)$$

abgeschätzt werden.[40] γ ist der Winkel zwischen den Vektoren \vec{l}_x und \vec{l}_z .

Die Gradienten [40]

g Die Ableitung der Energie (Gl. 2.28) nach den Kernkoordinaten ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_\infty}{\partial x_p} = & \frac{-1}{\eta^8} \sum_{\vec{L}, j} C_6(p, j) \left(6a_{pj\vec{L}}^{-8} + 6a_{pj\vec{L}}^{-6} + 3a_{pj\vec{L}}^{-4} + a_{pj\vec{L}}^{-2} \right) e^{-a_{pj\vec{L}}^2} \Delta x_{pj\vec{L}} \\ & - \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{12V} \sum_{\vec{h}} \Delta h_k \left(\sum_j C_6(p, j) \sin \left(\vec{h} |\vec{r}_p - \vec{r}_j| \right) \right) \\ & \cdot |\vec{h}|^3 \left[\pi^{\frac{1}{2}} \text{erfc}(b) + \left(\frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right] \end{aligned} \quad (2.31)$$

Der Stresstensor [40]

Der Stresstensor ist die Ableitung der Energie nach den Koordinaten der Einheitszelle.

Für den Stressterm $V\Pi_{vw}$ gilt:

$$\begin{aligned} V\Pi_{vw} = & \frac{1}{2\eta^8} \sum_{\vec{L}, i, j} C_6(i, j) \left(6a_{ij\vec{L}}^{-8} + 6a_{ij\vec{L}}^{-6} + 3a_{ij\vec{L}}^{-4} + a_{ij\vec{L}}^{-2} \right) \\ & \cdot e^{-a_{ij\vec{L}}^2} \Delta v_{ij\vec{L}} \Delta w_{ij\vec{L}} \\ & + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{24V} \sum_{\vec{h}, i, j} C_6(i, j) \cos \left(\vec{h} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right) \\ & \cdot \left[|\vec{h}|^3 \left(\pi^{\frac{1}{2}} \text{erfc}(b) + \left(\frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right) \delta_{vw} \right. \\ & \left. + 3 |\vec{h}| \left(\pi^{\frac{1}{2}} \text{erfc}(b) + e^{-b^2} \right) \Delta v_{ij\vec{h}} \Delta w_{ij\vec{h}} \right] \end{aligned} \quad (2.32)$$

Dabei wurden die beiden Beziehungen:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{H}_{\mathbf{vw}}} |\vec{r}_{ij\vec{L}}| = \frac{1}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|} \Delta v_{ij\vec{L}} \Delta w_{ij\vec{L}} \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{H}_{\mathbf{vw}}} b^2 = -\frac{1}{2} \eta^2 \vec{h}_v \sum_z \mathbf{H}_{wz}^{-1} \vec{h}_z \quad (2.34)$$

genutzt.

Die analytische, zweite Ableitung

Die zweite Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten p und q unter Beachtung periodischer Randbedingungen lautet:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 E_\infty}{\partial y_p \partial x_p} = & -\frac{1}{\eta^8} \sum_{\vec{L}} C_6(p, q) \left(48a_{pq\vec{L}}^{-8} + 48a_{pq\vec{L}}^{-6} + 24a_{pq\vec{L}}^{-4} + 8a_{pq\vec{L}}^{-2} + 2 \right) \\
 & \cdot e^{-a_{pq\vec{L}}^2} \Delta y_{pq\vec{L}} \Delta x_{pq\vec{L}} \\
 & + C_6(p, q) \left(6a_{pq\vec{L}}^{-6} + 6a_{pq\vec{L}}^{-4} + 3a_{pq\vec{L}}^{-2} + a_{pq\vec{L}}^{-2} \right) e^{-a_{pq\vec{L}}^2} \delta_{xy} \\
 & + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{12V} \sum_{\vec{h}} \left(-\vec{h}^T \vec{h} C_6(p, q) \cos(\vec{h} |\vec{r}_p - \vec{r}_q|) \right. \\
 & \left. + \delta_{pq} \vec{h}^T \sum_j C_6(p, j) \cos(\vec{h} |\vec{r}_p - \vec{r}_j|) \vec{h} \right) \\
 & \cdot |\vec{h}|^3 \left[\pi^{\frac{1}{2}} \text{erfc}(b) + \left(\frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right]
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

2.6.5 Dispersionskorrektur unter Anwendung periodischer Randbedingungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, wie für die Energie, Gradienten, Stress-Tensor und die zweiten Ableitungen der Energie bezüglich der Kernkoordinaten für Summationen über R^{-6} -Beiträge berechnet werden können. Soll die Dämpfungsfunktion f_D berücksichtigt werden wird aus Gl. 2.22

$$E_D^\infty = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{L}} \sum_{j=1}^N \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} f_D \tag{2.36}$$

f_D durch den Ausdruck $(1 + (f_D - 1))$ ersetzt:

$$\begin{aligned}
 E_D^\infty = & -\frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\sum_{\vec{L}} \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} + \sum_{\vec{L}} \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} (f_D - 1) \right) \\
 = & -\frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\sum_{\vec{L}} \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} + \sum_{\vec{L}}^{\vec{r}_{\max}} \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} (f_D - 1) + \sum_{\vec{L}=\vec{r}_{\max}}^{\infty} \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} (f_D - 1) \right)
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

Durch die Definition eines Grenzwertes \vec{r}_{\max} wird die Summe in drei Teilsummen aufgeteilt. Der erste Summand ist die Ewald-Summation für R^{-6} -Beiträge. Die beiden anderen Terme sind gedämpfte Beiträge. Für den Grenzwert der Dämpfungsfunktion für große r

gilt:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} f_D = 1 \quad (2.38)$$

In diesem Fall ist der letzte Term in Gl. 2.37 vernachlässigbar klein. Durch Lösung der Ungleichung

$$f_D(|\vec{r}_{ij}|, R(i, j)) - 1 < \epsilon \quad (2.39)$$

kann für ein gegebenes ϵ der kleinstmögliche Radius r_{\max} abgeschätzt werden. Unter Berücksichtigung der Definition der Dämpfungsfunktion ergibt sich

$$r > R(i, j) \left(1 + \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \right) \quad (2.40)$$

Für eine die sehr hohe Genauigkeit¹¹ von $\epsilon = 1.0 \cdot 10^{-16}$ ergibt sich:

$$r > 2.85 \cdot R(i, j) \quad (2.41)$$

Alle bisher veröffentlichten van-der-Waals-Radien sind kleiner als 200 pm, somit ergibt sich für \vec{r}_{\max} ein Grenzwert von 1.14 nm. Somit vereinfacht sich Gl. 2.37 zu:

$$E_D^\infty = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\sum_{\vec{L}} \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} + \sum_{\vec{L}}^{\leq 1.2 \text{ nm}} \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} (f_D - 1) \right) \quad (2.42)$$

Der zweite Term ist der Einfluss der Dämpfungsfunktion auf E_D , der durch eine sehr schnelle Clusterrechnung berechnet wird. Die Berechnungen der ersten und zweiten Ableitung erfolgt analog zu Gl. 2.42.

Um die Vereinfachung der Ewald-Summation für gedämpfte Dispersionswechselwirkungen (Gl. 2.42) für den Stresstensor nutzen zu können, ist für diesen die Berechnung der gedämpften und ungedämpften Beiträge im direkten Raum notwendig. Die Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten unter periodischen Randbedingungen erfolgt analog zum molekularen Fall:

$$\frac{\partial E_D^\infty}{\partial |\vec{r}_{ij}|} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{L}, i, j} \left[-6 \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij}|^7} f_D + \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} \frac{\partial f_D}{\partial |\vec{r}_{ij\vec{L}}|} \right] \quad (2.43)$$

Die Anwendung der Kettenregel und unter Beachtung von Gl. 2.33 kann die Ableitung

¹¹ Gewöhnlich beträgt die Konvergenz für einen SCF-Zyklus $1.0 \cdot 10^{-5}$.

der Energie nach der Komponente $\mathbf{H}_{\mathbf{vw}}$ erhalten werden:

$$\frac{\partial E_{\text{D}}^{\infty}}{\partial \mathbf{H}_{\mathbf{vw}}} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{L}, i, j} \left[-6 \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij}|^7} f_{\text{D}} + \frac{C_6(i, j)}{|\vec{r}_{ij\vec{L}}|^6} \frac{\partial f_{\text{D}}}{\partial |\vec{r}_{ij\vec{L}}|} \right] \frac{\Delta v_{ij\vec{L}} \Delta w_{ij\vec{L}}}{|\vec{r}_{pj\vec{L}}|} \quad (2.44)$$

Für den ungedämpften Fall gilt $f_{\text{D}}=1$ und $\frac{\partial f_{\text{D}}}{\partial |\vec{r}_{ij\vec{L}}|} = 0$.

Die Korrektur von weitreichenden Dispersionswechselwirkungen für DFT unter periodischen Randbedingungen sowie die erste und zweite Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten für beliebige Dämpfungsfunktionen ohne großen Rechenaufwand exakt berechnet werden.[42]

Kapitel 3

Programmentwicklung

3.1 Berechnung der Dispersionskorrektur

Die im letzten Kapitel vorgestellte weitreichende Dispersionskorrektur unter periodischen Randbedingungen für DFT wurden im Rahmen dieser Arbeit implementiert. Dazu wurden drei verschiedene Ansätze verfolgt:

1. Integration in das Programm QMPOT,
2. Entwicklung eines Moduls zu Verwendung in einem beliebigen, quantenchemischen Programm und
3. Entwicklung eines eigenständigen Programms `dispersion.exe`.

In allen drei Ansätzen wurde die Dispersionskorrektur gemäß der Gleichung

$$E_D^F = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{L}}^{\infty} \sum_k^N \sum_l^N \frac{C_6(k,l)}{|\vec{r}_{\vec{L}kl}|^6} f_D(|\vec{r}_{\vec{L}kl}|, R(kl)) + E_{\text{add}} \quad (3.1)$$

berechnet. Diese Gleichung ist eine Erweiterung der Dispersionskorrektur unter periodischen Randbedingungen (Gl. 2.42) um die additive Konstante E_{add} , die alle Wechselwirkungen enthält, die nicht durch den R^{-6} -Ansatz beschrieben werden können.

Das Programm QMPOT ist ein an der Humboldt-Universität zu Berlin entwickeltes Programm zur Strukturoptimierung auf einer QM-, MM- oder kombinierten QM:[MM/QM]-PES. Die eigentlichen QM- oder MM-Berechnungen werden durch externe Programme durchgeführt, die durch Interfaces an QMPOT gekoppelt sind.[43] Die weitreichende Dispersionskorrektur für DFT ist somit in diesen Programmen verfügbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Interfaces für VASP,[44, 45] CRYSTAL [46] und NWChem [47] in QMPOT implementiert.

Die Entwicklung eines Moduls, das an beliebige quantenchemische Programme gekoppelt werden kann, ist eine Alternative, die dem Nutzer weitere Vorteile bietet:

- Der Benutzer kann seinen gewohnten (In-) und Outputdateien verwenden.
- Der volle Umfang¹ des quantenchemischen Programms kann genutzt werden.

Um das Modul nutzen zu können, muss es an das vorhandene Programm gekoppelt werden. Dazu sind folgende Schritte notwendig:

1. Aufrufen des Moduls, Laden der Dispersionsparameter und Berechnung der Dispersionskorrektur

¹ QMPOT unterstützt keine Symmetrie.

2. Korrektur der Totalenergie, Gradienten und der Hessian²
3. Ausgabe der berechneten Werte

Für VASP wurde die Dispersionskorrektur für die Versionen 4.6.31 und 5.1 entsprechend der oben genannten Vorgaben implementiert.

3.2 Fitten von Dispersionsparametern

3.2.1 Optimierungsmethoden

Zum Fitten der Dispersionsparameter $C_6(i)$ wurde sowohl ein lokaler (Newton-Raphson-Verfahren) als auch ein globaler Optimierer (genetischer Algorithmus) implementiert.

3.2.2 Fit-Strategien

Ein Schritt der MP2:DFT-Methode ist das Fitten von Dispersionsparametern an die Differenz von MP2- und DFT-Reaktionsenergien für eine Serie von Clustern.³ Die Optimierung der Dispersionsparameter erfolgt durch Minimierung des Energieunterschiedes F .

$$F = \sum_i \left| E_D^F(i) - E_{\text{ref}}(i) \right|^2 \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.2)$$

für alle Referenzreaktionen i . $E_D^F(i)$ ist die Dispersionskorrektur gemäß Gl. 3.1 und für E_{ref} gilt:

$$E_{\text{ref}}(i) = E_{\text{MP2}}(i) - E_{\text{DFT}}(i) \quad (3.3)$$

$E_{\text{DFT/MP2}}(i)$ bezeichnet die Reaktionsenergie für die i . Reaktion berechnet mit MP2 und DFT.

Zur Bestimmung der Referenzenergie von Adsorptionskomplexen können prinzipiell zwei verschiedene Ansätze genutzt werden: Fitten der Reaktionsenergie oder der Interaktionsenergie. Für eine chemische Reaktion



ist die Reaktionsenergie definiert als

$$\Delta E = E(C) - (E(A) + E(B)). \quad (3.4)$$

² Einheiten und die Vorzeichen (Gradienten, Kräfte) müssen an das vorhandene Programm angepasst werden.

³ Kap. 6.1 (S. 58)

Die Referenzenergie (der Unterschied zwischen MP2 und DFT) ergibt sich somit zu:

$$\begin{aligned} E_{\text{ref}}(i) &= \Delta E_{\text{MP2}}(i) - \Delta E_{\text{DFT}}(i) \\ &= (E_{\text{MP2}}(C, i) - (E_{\text{MP2}}(A, i) + E_{\text{MP2}}(B, i))) - \\ &\quad (E_{\text{DFT}}(C, i) - (E_{\text{DFT}}(A, i) + E_{\text{DFT}}(B, i))) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Für das Berechnen der Interaktionsenergie werden nur die Wechselwirkungen zwischen Atomen des Adsorbens und des Adsorbates berücksichtigt. Die Referenz ist somit der Adsorptionskomplex C, für die Geometrien der Edukte A und B entsprechen den Strukturen A//C und B//C. Für die Dispersionskorrektur gilt dann:

$$E_{\text{D}}^F(i) = E_{\text{D}}^F(C, i) - (E_{\text{D}}^F(A//C, i) + E_{\text{D}}^F(B//C, i)) \quad (3.6)$$

Für Gl. 3.1 gilt in diesem Fall:

$$E_{\text{D}}^F = -\frac{1}{2} \sum_k \sum_l^{\text{A//C B//C}} \frac{C_6(k, l)}{|\vec{r}_{kl}|^6} f_{\text{D}}(|\vec{r}_{kl}|, R(k, l)) + E_{\text{add}} \quad (3.7)$$

und

$$E_{\text{D}}^F(A//C, i) = E_{\text{D}}^F(B//C, i) = 0. \quad (3.8)$$

Beide Ansätze für das Fitten der Dispersionsparameter wurden miteinander verglichen. Aufgrund der unterschiedlichen Definitionen der Dispersionskorrektur sind die gefitteten Dispersionsparameter unterschiedlich, jedoch unterscheiden sich die RMS-Werte⁴ nicht.

3.2.3 Erstellen eines universellen Parametersatzes

Durch Anwendung der MP2:DFT-Methode für mehrere, unterschiedliche Systeme wurde ein großer Datensatz zum Fitten eines universellen $C_6(i)$ -Parametersatzes für die Reaktionen von Kohlenwasserstoffen in Zeolithen generiert. Dabei bestehen folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Für die Reaktion eines Kohlenwasserstoffes in einem Zeolithen kann der Unterschied zwischen MP2 und DFT mittels Gl. 3.1 gefittet werden.
2. Die additive Konstante E_{add} ist für den Fit notwendig, da der Unterschied zwischen PBE und MP2 nicht allein durch als gewichte Summe von Atompaarbeiträgen über R^{-6} beschrieben werden können.

⁴ Root-Mean-Square: Standardabweichung.

3. Der RMS-Wert wird wesentlich verbessert, wenn $C_6(i)$ -Parameter nicht nur für die O und H-Atome des Zeolithen, sondern auch für die Si und Al-Atome definiert werden.
4. Ein zusätzlicher $C_6(i)$ -Parametern für Linkatome verbessert den RMS-Wert nicht.
5. Das Fitten von van-der-Waals-Radien verbessert den RMS-Wert nicht.
6. Die erhaltenen Parameter sind nicht transferabel, sondern spezifisch für die jeweilige Reaktion.

Es konnte kein universeller Satz von $C_6(i)$ -Parametern erstellt werden, der die aus der Literatur bekannten Parameter[16] wesentlich verbessert.

Kapitel 4

Weitreichende Dispersionskorrektur für Graphit

Tabelle 4.1: Experimentelle Zellparameter für α -Graphit

Zellparameter	a	b	c	α	β	γ
α -Graphit	246 pm	246 pm	335 pm	90°	90°	120°

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel soll die PBE+D-Methode auf einen Festkörper angewendet werden. Dabei soll die Dispersionskorrektur für finite Modelle (Clustermodelle) mit dem unendlichen Modell (periodische Randbedingungen) verglichen werden.[42]

Die kleine α -Graphit-Einheitszelle mit nur vier Kohlenstoffatomen ist dafür ein gutes Testsystem: Dispersionswechselwirkungen haben einen wesentlichen Einfluss auf den Schichtabstand und die Wechselwirkungsenergie. Gleichzeitig können systematisch Cluster mit steigender Größe aus dem Festkörper ausgeschnitten werden.

Graphit, eine der natürlichen, hochmolekularen Modifikationen des Kohlenstoffs, ist ein grauer, metallisch glänzender Feststoff, der aus zweidimensionalen Schichten von annelierten C_6 -Ringen aufgebaut ist.[39] Der Zellparameter a von 246 pm entspricht einem C–C-Bindungsabstand von 142 pm. Der Abstand zwischen zwei Graphitschichten beträgt 335 pm (Tab. 4.1).

4.1.1 Die Wechselwirkung zwischen zwei Schichten im Graphit

Die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei Graphitschichten wird durch die Wechselwirkungsenergie E^{ww} beschrieben. Für einen gegebenen Schichtabstand d bestimmen zwei Faktoren die Wechselwirkungsenergie: die Anzahl der Atome n innerhalb einer Schicht und die Anzahl der Schichten l . Die Wechselwirkungsenergie E^{ww} pro Kohlenstoffatom und Schicht ist definiert als:

$$E^{ww}(n, l) = \frac{E(n, l) - l \cdot E(n, 1)}{n \cdot (l - 1)}, \quad (4.1)$$

dabei ist $E(n, l)$ die Totalenergie für ein System mit n Kohlenstoffatomen pro Schicht und l Schichten. Für die Einheitszelle des α -Graphit gilt: $n = 2$ und $l = 2$.¹

4.1.2 Experimentelle Bestimmung der Wechselwirkungsenergie

Die Tabelle 4.2 zeigt experimentell bestimmte Werte der Wechselwirkungsenergie E^{ww} . Aus den Benetzungsenergien von Graphit mit Wasser wurde E^{ww} zu $4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ be-

¹ Rechnungen unter periodischen Randbedingungen.

Tabelle 4.2: Experimentelle Werte der Wechselwirkungsenergie E^{ww} zwischen Graphitschichten (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Methode	E^{ww}	Ref.
Benetzung mit H_2O	4.15	Ref. 7 in [48]
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	3.38 ± 0.96	[49]
Thermische Desorptionsspektroskopie (TPD) von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	5.02 ± 0.48	[50]

stimmt.[48]² Eine alternative Methode ist die mikroskopische Untersuchung von kollabierten Nanoröhren: aus dem Abstand paralleler Kohlenstoffebenen kann E^{ww} unter Annahme eines Lennard-Jones-Potentials berechnet werden ($3.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).[49] Die thermische Desorptionsspektroskopie von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen im Ultrahochvakuum ergibt einen Wert von $5.0 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, [50] der aufgrund der Genauigkeit der Methode den Referenzwert für die hier berechneten Werte bildet.

4.1.3 Theoretische Arbeiten zu Graphit

Da sowohl die Wechselwirkungsenergie als auch der Schichtabstand maßgeblich von der richtigen Beschreibung der Dispersion abhängen, wird Graphit als Modellsystem für Rechnungen mit dispersionskorrigierten DFT-Methoden verwendet. Die Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden. Die Rechnungen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

Keine Berücksichtigung der Dispersion Standard-LDA- und GGA-Funktionale

(Semi-)empirische Dispersionskorrektur Die Dispersionskorrektur erfolgt als Summe über gedämpfte Atompaarbeiträge mit unterschiedlicher Parametrisierung.[51, 53–55]

Explizite Berücksichtigung der Dispersion im DFT-Funktional Aufgrund der Berechnung der Dispersionsbeiträge direkt im DFT-Funktional sind empirische Parameter nicht notwendig.[56–59]

Zum Vergleich ist auch das Ergebnis einer Kraftfeld-Rechnung (QMFF) angegeben.[60]

Die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen zwei Graphitschichten mit gewöhnlichen LDA- und GGA-Funktionalen ist sehr schlecht. Der mittels LDA-Rechnungen

² Bei dieser Arbeit handelt es sich um die Dissertation von L. A. Girifalco, die hier nur indirekt zitiert werden kann: Ref. 7 in [48]

Tabelle 4.3: Wechselwirkung zwischen zwei Graphischichten: Schichtabstand d in pm und Wechselwirkungsenergie E^{ww} in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in Abhängigkeit von Methode, Basissatz (BS), Anzahl der Schichten l und der unterschiedlichen Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen

Methode	BS	Dispersion	l	$-E^{ww}$	d	Ref.
PZ91	pw	-	∞	2.39	333	[51]
LDA	pw	-	∞		331	[52]
LDA	DZP	-	∞		327	[52]
PW91	pw	-	∞	0.29	455	[51]
PW91	pw	-	∞		359	[52]
PW91	DZP	-	∞		350	[52]
PZ91 + D	pw	A,B	∞	5.86	331	[53]
PZ91 + D	pw	A,C	∞	5.48	331	[53]
PW91 + D	pw	A,B	∞	5.54	305	[53]
PW91 + D	pw	A,C	∞	5.20	304	[53]
PW91 + D	pw	D,E	∞	8.06	335	[51]
B97 + D	TZVP	D,F	2	6.37	334	[54]
PBE + D	pw	D,F	∞	5.22	322	[55]
LDA + D		G		5.79	310	[56]
PBE + D	pw	H	∞	5.50	328	[57]
revPBE + D	pw	I	∞	5.89	335	[58]
revPBE.D	pw	J	∞	4.63	360	[59]
QMFF		K	∞	5.30	349	[60]

A – Morsepotential, Extrapolation auf das periodische Limit

B – Parameter gemäß Ref. [14]

C – Gefittete van-der-Waals-Parameter

D – Empirische Dispersionskorrektur

E – Experimentelle Polarisierbarkeiten und Ionisationspotentiale

F – Parameter gemäß Ref. [16]

G – Intermolecular Pertubation Theory

H – Kernel-Funktion mit CCSD(T)-Fitting

I – Wannierfunktionen

J – Lundqvist-Funktional (enthält Dispersion)

K – Kraftfeld

berechnete Schichtabstand ist dabei noch in guter Übereinstimmung mit den experimen-

tellen Werten. Die GGA-Rechnungen (PW91) überschätzen den Schichtabstand und die Wechselwirkungsenergie hingegen sehr deutlich.[51, 52]

Für die Rechnungen mit Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen gibt das Lundqvist-Funktional den kleinsten Wert für die E^{ww} ($4.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) vor, während die Clusterextrapolation mit dem B97+D-Funktional ($6.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und eine PW91+D-Variation ($8.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) den größten Wert bilden.[51, 54, 59] Das Lundqvist-Funktional überschätzt den Schichtabstand deutlich ($\Delta d = 25 \text{ pm}$), während ihn (semi-)empirische Methoden eher unterschätzen.[53, 56, 59]

4.2 Modelle und Methoden

4.2.1 Modelle

Für die Berechnung von Graphit werden Clustermodelle (finite Modelle) und ein Festkörpermodell (infinites Modell) verwendet. Ein $/m:l/$ -Clustermodell besteht aus l Schichten mit jeweils einem Cluster der Größe m pro Schicht bei maximaler Überlappung der Cluster in benachbarten Schichten. Innerhalb einer Schicht werden die Cluster ausgehend von einem zentralen C_6 -Ring systematisch durch das Hinzufügen neuer Kohlenstoffringe erweitert. Die Terminierung des Clustermodells³ erfolgt durch Wasserstoffatome⁴.

Ein mit Wasserstoffatomen abgesättigter $/m:l/$ -Cluster besitzt die chemische Zusammensetzung $(\text{C}_{6m^2}\text{H}_{6m})_l$ und besteht aus l Schichten mit je $(3m^2 - 3m + 1)$ kondensierten C_6 -Ringen pro Schicht. Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie (Gl. 4.1) für einen $/m:l/$ -Cluster erfolgt gemäß der Formel:

$$E^{ww}(/m:l/) = \frac{E(/m:l/) - l \cdot E(/m:1/)}{6m^2 \cdot (l-1)} \quad (4.2)$$

4.2.2 Methoden

PBE+D unter periodischen Randbedingungen

In allen Rechnungen mit der PBE+D-Methode unter periodischen Randbedingungen werden die Atompositionen der vier Kohlenstoffatome in der Einheitszelle optimiert. Die Bestimmung des Schichtabstandes d erfolgt durch eine Serie von Rechnungen mit unterschiedlichen Zellparameter c . Für alle anderen Zellparameter⁵ werden die experimentell bestimmten Werte verwendet. Die Struktur mit der niedrigsten Energie ist die

³ Analog zu den Linkatomen in der QM:QM-Methode, Kap. 2.5 (S. 10).

⁴ C–H-Bindungslänge für Einzelpunktrechnungen: 109 pm

⁵ $a, b, \alpha, \beta, \gamma$

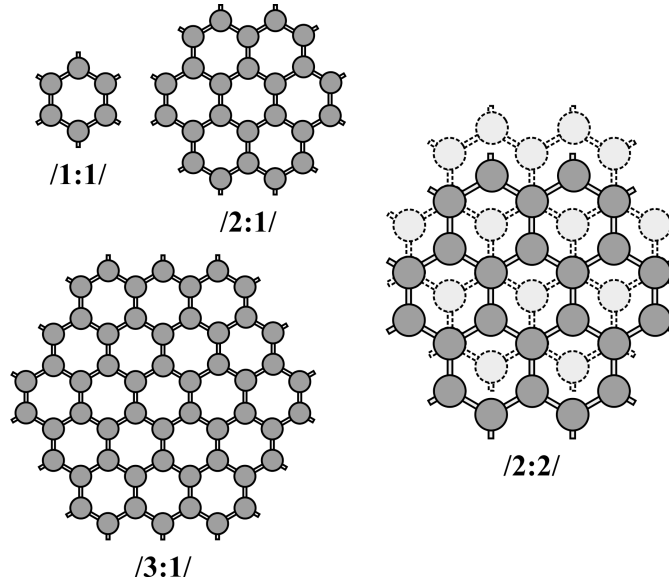


Abbildung 4.1: Kohlenstoffgerüst der $/1\text{-}3:1/$ -Clustermodelle (links) und des Coronen-Dimers ($/2:2/$, rechts)

Referenzstruktur für Cluster-Einzelpunktrechnungen. Die verwendeten Parameter für die PBE-Rechnung sind im Anhang 3 (S. 110) aufgelistet.

Die Berechnung einer Gruppe isolierter Graphenschichten unter periodischen Randbedingungen ($/\infty:1, 2/$) erfolgte mittels eines Slab-Modells unter Verwendung einer 5 nm mächtigen Vakuumschicht.

PBE+D-Clusterrechnungen

Mit den aus der Referenzstruktur ausgeschnittenen Cluster werden Einzelpunktrechnungen und Optimierungen mit der PBE+D-Methode unter Verwendung von atomzentrierten Basisfunktionen durchgeführt, um den Einfluss der Clustergröße und die Anzahl der Schichten auf die Wechselwirkungsenergie zu untersuchen. Für alle Clustermodelle wurde der TZVP-Basissatz verwendet. Die Konvergenz der Ergebnisse bezüglich des Basissatzes wird durch QZVP2-Rechnungen für kleine Clustermodelle ($m \leq 3, l = 2$) überprüft.

Konvergenz der weitreichenden Dispersionskorrektur mit der Clustergröße

Abschließend wird die Abhängigkeit der weitreichenden Dispersionskorrektur (D) von der Clustergröße im Vergleich mit dem periodischen Limit untersucht. Dazu werden D-

Tabelle 4.4: Wechselwirkungsenergie (E^{ww} (PBE+D)), deren Dispersionsanteil (E^{ww} (D)) in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und Schichtabstand d in pm in Abhängigkeit der Methode und der Clustergröße $/m:l/$ (in Klammern: Einzelpunktrechnungen an der optimierten PBE+D-Struktur)

Methode	$/m:l/$	E^{ww} (PBE+D)	E^{ww} (D)	d
TZVP+D	$/1:2/$	-1.85 (-1.04)	-2.62 (-3.91)	359.1
TZVP+D	$/3:2/$	-3.92 (-3.84)	-5.37 (-6.05)	330.5
TZVP+D	$/5:2/$	-4.52 (-4.56)	-6.05 (-6.56)	327.6
QZVP2+D	$/1:2/$	-1.75 (-0.96)	-2.57 (-3.91)	357.7
QZVP2+D	$/3:2/$	-3.68 (-3.54)	-5.29 (-6.05)	332.7
PBE+D	$/\infty:2/$	-4.95 (-4.93)	-6.98 (-7.37)	324.8
TZVP+D	$/1:3/$	-1.84 (-1.04)	-2.72 (-3.98)	347.3
TZVP+D	$/3:3/$	-4.04 (-3.99)	-5.54 (-6.20)	329.1
TZVP+D	$/1:4/$	-1.83 (-1.03)	-2.69 (-4.00)	345.5
TZVP+D	$/3:4/$	-4.09 (-4.04)	-5.63 (-6.26)	327.7
PBE+D	$/\infty:\infty/$	-5.51	-7.99	320.0

Einzelpunktrechnungen an der Referenzstruktur mit Clustergrößen bis zu $/16:30/$ durchgeführt.⁶

Aufgrund der Definition der Dispersionskorrektur sind Wasserstoffatome,⁷ die die finiten Modelle begrenzen, für die Berechnung von D nicht erforderlich. Der Verzicht auf terminierende Wasserstoffatome ermöglicht zudem eine bessere Vergleichbarkeit mit dem periodischen Limit, da dann sowohl für finite als auch für infinite Modelle nur Kohlenstoffmodelle verwendet werden.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 PBE+D unter periodischen Randbedingungen

Die Strukturoptimierung mit der PBE+D-Methode ergibt eine Wechselwirkungsenergie von $-5.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pro Atom und Schicht für einen optimalen Schichtabstand von 320 pm (Tab. 4.4). Die Energie setzt sich zusammen aus dem PBE-Anteil ($2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und der Dispersionskorrektur ($-8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Sowohl der Betrag der Wechselwirkungs-

⁶ Aufgrund der Größe des Systems (46080 Atome) wird für die Konvergenzstudie nur die Dispersionskorrektur (D) und nicht die PBE+D-Energie berechnet.

⁷ Für die PBE+D-Methode sättigen diese Atome gebrochene Bindungen elektronisch ab. Die Dispersionskorrektur hängt aber nur von der Position der Atomkerne ab.

energie als auch der Schichtabstand sind betragsmäßig größer als die experimentell ermittelten Werte. Dabei zeigt der Vergleich mit allen anderen Methoden, dass die PBE+D-Methode eine sehr gute Beschreibung des Graphits ermöglicht (Tab. 4.3).

Im Jahre 2009 wurde eine weitere Arbeit zu Graphit bei Verwendung der PBE+D-Methode veröffentlicht.[55] Bei gleicher Parametrisierung der Dispersionskorrektur ohne Verwendung der Ewald-Summation wurde eine betragsmäßig um $0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ niedrigere Wechselwirkungsenergie berechnet. Da sich die Dispersionskorrektur um weniger als $0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterscheidet,[61] ist der Unterschied zu großen Teilen auf unterschiedliche Parameter für die PBE-Rechnungen zurückzuführen.

In der Literatur wird standardmäßig für die Beschreibung der Wechselwirkungen an der Graphitoberfläche ein Slabmodell mit zwei Schichten verwendet ($/\infty:2/$). Die Wechselwirkungsenergie für dieses Modell an der Referenzstruktur ($/\infty:2/$, $R = 320 \text{ pm}$) beträgt $-4.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies entspricht 89 % der Wechselwirkungsenergie für die periodischen Struktur ($/\infty:\infty/$). Dabei wird der PBE-Anteil bereits zu 99 % beschrieben während der Dispersionsanteil 92 % des Graphit-Bulkmodells entspricht.⁸

Nach einer Strukturoptimierung dieses $/\infty:2/$ -Modells erhöht sich der Schichtabstand im Vergleich zum Bulkmodell ($/\infty:\infty/$) um 5 pm. Die Wechselwirkungsenergie erniedrigt sich betragsmäßig um $0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aufgrund des gestiegenen Schichtabstandes verringert sich der Anteil der Dispersionskorrektur um $1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, der durch eine Erhöhung des PBE-Anteils ($0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) kompensiert wird.

4.3.2 Einzelpunktrechnungen für Clustermodelle

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der PBE+D-Strukturoptimierung mit Einzelpunktrechnungen für Cluster, die aus der PBE+D-Referenzstruktur ausgeschnitten wurden, verglichen werden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4.4 (Werte in Klammern) gezeigt. Die Abbildung 4.2 zeigt den Einfluss der Clustergröße und des Basissatzes auf E^{ww} .

Bezüglich des Basissatzes sind die TZVP-Ergebnisse konvergiert, der Unterschied zu den QZVP2-Ergebnissen ist kleiner als $0.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für eine feste Schichtanzahl l konvergiert E^{ww} mit steigender Größe des Clustermodells gegen das periodische Limit für die Graphen-Doppelschicht ($\Delta E = 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2:2/$ und $\Delta E = 0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 5:2/$). Dabei konvergiert der PBE-Anteil deutlich schneller mit der Clustergröße als die weitreichende Dispersionskorrektur. l hat einen geringeren Einfluss auf E^{ww} als die Größe eines Clusters m . Für einen Cluster $m = 3$ erhöht sich die Wechselwirkungsenergie

⁸ Der vermeintliche Widerspruch in den Prozentangaben entsteht durch die unterschiedlichen Vorzeichen von PBE- und Dispersionskorrektur.

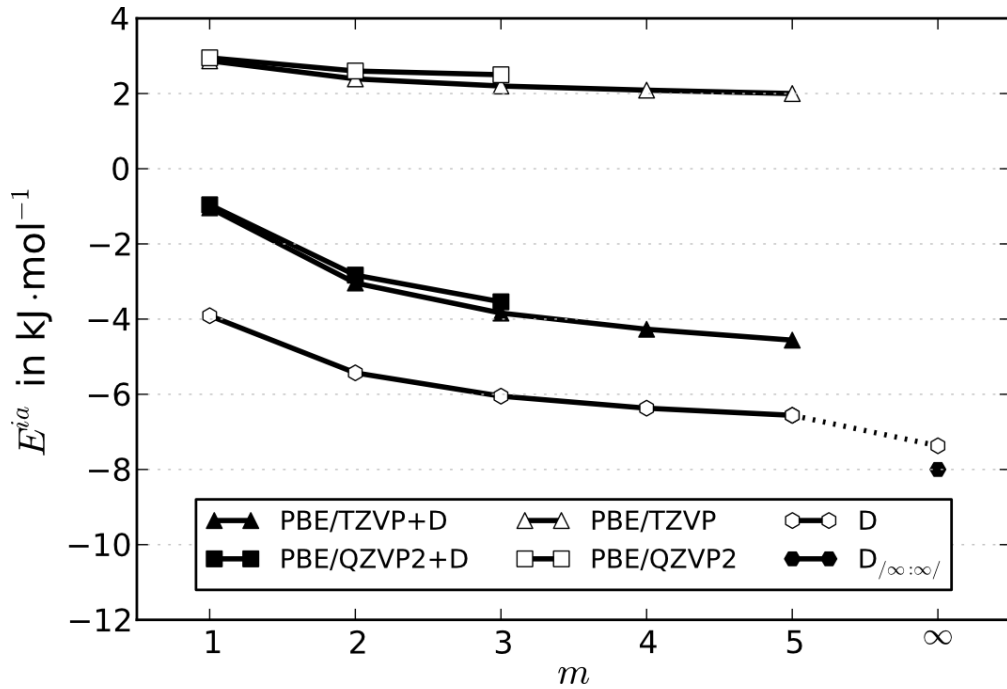


Abbildung 4.2: Wechselwirkungsenergie E^{ww} (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und deren Zusammensetzung für verschiedene Basissätze in Abhängigkeit der Größe des Clusters $/m:2/$

von $-3.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($l = 2$) auf $-3.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($l = 3$) und $-4.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($l = 4$). Diese Änderung ist nahezu ausschließlich auf die Dispersionskorrektur zurückzuführen, da die PBE-Ergebnisse bezüglich l praktisch konvergiert sind.

Ein weiteres Kriterium für die korrekte Beschreibung der Dispersion mit Hilfe von quantenchemischen Methoden ist das Verhalten der Energie in Abhängigkeit des Schichtabstandes d . Im Idealfall entspricht das Abklingen der Wechselwirkungsenergie E^{ww} mit dem Schichtabstand d einer R^{-4} -Funktion.⁹ Die PBE+D-Festkörperrechnungen spiegeln dieses Verhalten perfekt wider, während für die Clusterrechnungen ($/3:2/$) kleine Abweichungen existieren (Abb. 4.3), die durch fehlende Dispersionswechselwirkungen und durch den Einfluss der Linkatome erklärbar sind.

4.3.3 Strukturoptimierung für Clustermodelle

PBE/TZVP+D- und PBE/QZVP2+D-Strukturoptimierungen werden für die Cluster $/1:2/$ und $/3:2/$ durchgeführt. Bei Verwendung des besseren QZVP2-Basissatzes verringert sich der optimale Schichtabstand nur um 2 pm und die Wechselwirkungsenergie um

⁹ Integration von R^{-6} in die beiden Raumrichtungen x und y . [62]

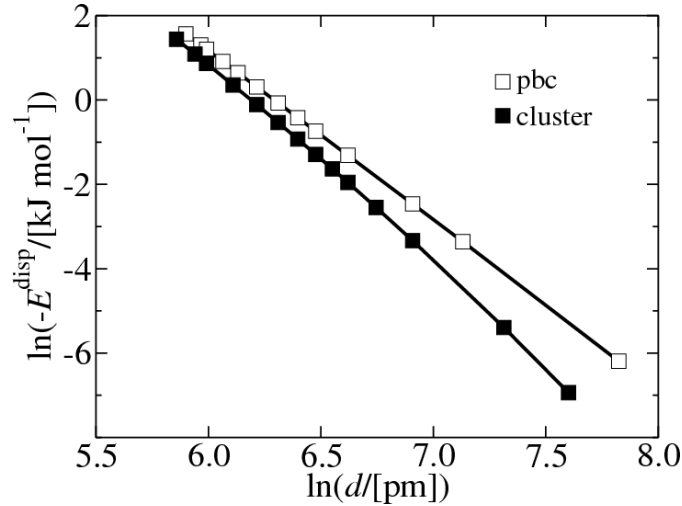


Abbildung 4.3: Dispersionskorrektur in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in Abhängigkeit des Schichtabstandes d in pm

$0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu den Rechnungen mit dem TZVP-Basissatz. Daher wird für die weiteren Untersuchungen nur der TZVP-Basissatz verwendet.

Das kleinste hier verwendete Modell ist das Benzendimer ($/1:2/$). Zur Beschreibung des Graphits ist dieses Modell jedoch nicht geeignet, da nach erfolgter Strukturoptimierung der Schichtabstand d deutlich überschätzt wird (359 pm). Durch Verwendung von drei ($/1:3/$) statt zwei Schichten wird d auf 347 pm verringert, ist aber im Vergleich zur periodischen Referenz immer noch deutlich zu hoch (27 pm). Für größere Modelle ($m > 2$) ist der Einfluss der Anzahl der Schichten l auf den Schichtabstand gering (< 3 pm). Im Vergleich zum periodischen Grenzfall ($/\infty:2/$) ist der Unterschied kleiner als 6 pm.

Für das Benzendimer ($/1:2/$) beträgt die Wechselwirkungsenergie $-1.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit einem Dispersionsanteil von $-2.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies entspricht jeweils etwa einem Drittel der Ergebnisse der $pbc\text{PBE}+\text{D}$ -Rechnungen. Für das Benzentramer ($/1:3/$) und Benzen-tetramer ($/1:4/$) ändert sich E^{ww} praktisch nicht ($|\Delta E| < 0.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Mit steigender Clustergröße m nähert sich E^{ww} dem Wert für die periodische Rechnung an. Während sich der PBE-Anteil zwischen dem $/1:2/$ und dem $/5:2/$ -Cluster nur wenig ändert ($\Delta E = 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ist der Unterschied in der Dispersionskorrektur für beide Cluster deutlich betragsmäßig höher ($\Delta E = -3.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). In der Summe unterscheidet sich die $\text{PBE}+\text{D}$ -Energie zwischen dem $/1:2/$ und dem $/5:2/$ -Clustermodell um $-2.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Wechselwirkungsenergie für den größten dimeren Cluster ($/5:2/$) beträgt $4.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sie ist somit $0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner als der periodische Grenzfall für

Tabelle 4.5: Anteil der Dispersionskorrektur an der Wechselwirkungsenergie E^{ww} in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pro Atom und Schicht für unterschiedliche reine Kohlenstoffcluster der Größe m mit l Schichten, Slab bezeichnet Slab-Rechnung (Slab-Abstand: 10^{-6} m)

$/m:l/$	1	2	3	5	7	10	16	Slab
$l = 2$	-2.73	-4.65	-5.48	-6.21	-6.53	-6.78	-7.00	-7.37
$l = 4$	-2.79	-4.79	-5.68	-6.45	-6.80	-7.07	-7.31	-7.71
$l = 6$	-2.81	-4.83	-5.73	-6.52	-6.88	-7.15	-7.40	-7.82
$l = 10$	-2.82	-4.85	-5.76	-6.57	-6.93	-7.21	-7.46	-7.89
$l = 20$	-2.82	-4.87	-5.78	-6.60	-6.97	-7.25	-7.51	-7.94
$l = 30$	-2.83	-4.87	-5.79	-6.61	-6.98	-7.27	-7.52	-7.96
$l = \infty$	-2.86	-4.92	-5.84	-6.65	-7.02	-7.30	-7.56	-7.99

zwei Schichten ($/\infty:2/$). Dieser geringe Unterschied wird durch eine Kompensation des PBE-Anteils ($-0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und der Dispersionskorrektur ($0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) erhalten. Im Vergleich zum Graphit-Bulkmodell ($/\infty:\infty/$) beträgt der Unterschied $1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Für das $/2:2/$ -Modell stimmt der Schichtabstand hinreichend gut mit den experimentellen Werten ($\Delta d < 10 \text{ pm}$) überein. Für finite Modelle sollte daher stets dieser Cluster als Minimalmodell verwendet werden. Die Wechselwirkungsenergie wird mit ihm jedoch nur zu 55 % beschrieben.

4.3.4 Konvergenz der Dispersionskorrektur

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass für finite Modelle die Wechselwirkungsenergie E^{ww} hauptsächlich von der Dispersionskorrektur abhängt. Bereits für finite Modelle mit zwei Schichten sind die PBE-Anteile an E^{ww} nahezu konvergiert. Für Clustergrößen $m > 4$ ändert sich der PBE-Anteil nur noch geringfügig ($\Delta E < 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Dispersionskorrektur bedingt somit den wesentlichen Unterschied der Wechselwirkungsenergie zwischen finiten und infiniten Systeme. In diesem Abschnitt soll das Verhalten der Dispersionskorrektur in Abhängigkeit der Clustergröße¹⁰ untersucht werden.

Der Einfluss der Linkatome auf die Dispersionskorrektur kann durch den Vergleich mit den Einzelpunktrechnungen (Tab. 4.4) bestimmt werden. Der Betrag des Dispersionsanteiles von E^{ww} ist für das Benzendimer ($/1:2/$) $1.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher als für das entsprechende $(\text{C}_6)_2$ -Fragment. Bezogen auf das Benzendimer entspricht dies einer Erhöhung um 30 %, die ausschließlich durch Linkatome hervorgerufen wird. Dieser Effekt

¹⁰ Alle Cluster, die in diesem Abschnitt verwendet werden, besitzen keine Linkatome.

nimmt mit steigender Clustergröße und damit fallendem Anteil an Linkatomen im Cluster schnell ab. Für den $/3:2/$ -Cluster beträgt der Unterschied $0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (9 %), für die größten Cluster, $/5:2/$ und $/5:4/$, sind es noch $0.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (5 %) beziehungsweise $0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 %), jeweils bezogen auf das mit Linkatomen abgesättigte Dimer.

Aufgrund des einfachen Ansatzes für die Dispersionskorrektur und der fehlenden Linkatome kommt es zu einer Superposition der Anteile mit steigendem n und l . Jedes Dimer ($/m:2/$) beschreibt $93 \pm 1 \%$ der Wechselwirkungsenergie des zugehörigen periodischen Limits ($/m:\infty/$). Bei einer konstanten Anzahl l von Schichten erfolgt die Annäherung an das periodische Limit deutlich langsamer. Für 80% der $/\infty:l/$ -Wechselwirkungsenergie ist ein $/5:l/$ -Cluster notwendig, für 90% ein $/9:l/$ -Cluster mit 486 Atomen pro Schicht. Selbst für das größte Clustermodell ($/16:30/$) mit 46080 Atomen wird nur 94 % der Wechselwirkungsenergie des periodischen Grenzwertes erhalten ($|\Delta E| = 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), dabei hat dieser Cluster bereits eine Ausdehnung von $6.8 \times 7.6 \times 9.2 \text{ nm}^3$.

4.4 Zusammenfassung

Die weitreichende Dispersionskorrektur für das Dichtefunktional PBE(PBE+D) verbessert die Beschreibung von Graphit gegenüber der Beschreibung mit dem reinen Funktional erheblich. Der berechnete Schichtabstand für α -Graphit und die Wechselwirkungsenergie pro Atom und Schicht sind in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

Anhand von zwei unterschiedlichen Clusterstudien konnte gezeigt werden, dass finite Modelle nur bedingt für die Beschreibung der Wechselwirkungsenergie in Graphit geeignet sind. Die PBE-Energie konvergiert schnell bezüglich der Clustergröße, die weitreichende Dispersionskorrektur erwartungsgemäß deutlich langsamer. Mit einem Zweischichtmodell ($/\infty:2/$) werden bereits 92 % der Dispersionskorrektur des Bulk-Festkörpers beschrieben. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einem mittels der Riemanschen ζ -Funktion bestimmten Korrekturfaktor.[53]

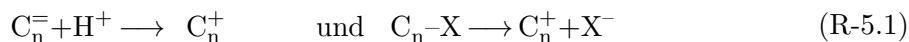
Der Schichtabstand wird bei der Verwendung von Clustermodellen stets überschätzt, somit sind sowohl Dispersionskorrektur als auch die PBE-Repulsion kleiner als im Festkörper. Eine effiziente Beschreibung von Graphit kann durch Verwendung eines kleinen Clustermodells (beispielsweise Coronendimer $/2:2/$) erfolgen. In diesem Fall müssen fehlende Anteile der weitreichenden Dispersionskorrektur durch einen Korrekturterm beschrieben werden, der aus dem dem Festkörpermodell oder einen ausreichend großen Cluster abgeschätzt werden kann.

Kapitel 5

Struktur und Reaktivität von Butylkationen in der Gasphase

5.1 Einleitung

Positiv geladene Kohlenwasserstoffe, Carbokationen, können in Carbeniumionen und Carboniumionen unterschieden werden. Während Carboniumionen formal Additionsprodukte eines Protons mit einem Alkan sind, entstehen Carbeniumionen durch Addition eines Protons an die CCSD(T)-Doppelbindung eines Alkens oder durch Eliminierung einer geeigneten Abgangsgruppe aus einem Alkanderivat [63] gemäß den Gleichungen:



Carbokationen sind wichtige Intermediate in der organischen Chemie, deren Reaktivität die Triebkraft vieler intramolekularer Umlagerungen (Wagner-Meerwein-Reaktion, Additionen, $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion) in der organischen Chemie ist.[64] Aufgrund ihrer immensen Bedeutung wurde G. A. Olah im Jahre 1994 für die Grundlagenforschung auf diesem Gebiet der Nobelpreis verliehen.[65] Die Referenzen [66, 67] geben einen Überblick über die Forschung zu Struktur und Reaktivität von Carbokationen.

5.2 Methoden und Modelle

In diesem Kapitel soll die Struktur und Reaktivität von Butylkationen in der Gasphase untersucht werden. Für diese kleinen Moleküle kann die PES sowohl mit der PBE+D- als auch mit der MP2-Methode berechnet werden.¹ Die MP2-Ergebnisse werden durch CCSD(T)-Einzelpunktrechnungen überprüft. Im Anhang 4 (S.111) sind verwendeten Methoden, Basissätze und Konvergenzkriterien zusammengefasst.

Die zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten erfolgt im Fall der PBE/QZVP2+D-Methode analytisch und im Fall der MP2/QZVP2-Methode durch numerische Differenzierung. Aus den zweiten Ableitungen der Energie kann die massengewichtete Kraftkonstantenmatrix bestimmt werden. Die Eigenwerte und Eigenvektoren dieser Matrix kann die harmonische Schwingungsfrequenzen und die Normalmoden berechnet werden.[29] Alle Intermediate besitzen keine, alle Übergangsstrukturen genau eine imaginäre Frequenz. Für die Bestimmung von Reaktionsprofilen werden die Atome in den Übergangsstrukturen entlang des Vektors der Normalmode mit imaginärer Frequenz verschoben und anschließend eine lokale Strukturoptimierung durchgeführt.

Neben den C_4^+ -Butylkationen werden auch die homologen C_n^+ -Carbokationen und die C_n -Kohlenwasserstoffe ($n = 2 \dots 4$) berechnet. Die Strukturen aller berechneten Isomere sind im Anhang² gezeigt.

¹ Es werden nur Isomere betrachtet, die für die Reaktion in Zeolithen als Intermediate von Bedeutung sind.

² Kap. 5 (S. 114)

Tabelle 5.1: C–C-Bindungslängen in pm der C_{2...4}-Kohlenwasserstoffe (**1-9**), Methode zur Strukturoptimierung: MP2/QZVP2 (in Klammern: Unterschied zu PBE/QZVP2+D)

C _{2,3} -Kohlenwasserstoffe	C ₂ ⁼ (1) <i>D</i> _{2h}	C ₃ ⁼ (2) <i>C</i> _s	C ₃ ^{3R} (3) <i>D</i> _{3h}	
<i>d</i> (C – C)	133.0 (–0.3)	133.2 (–0.3)	148.8 (–1.0)	
		149.3 (–0.5)		
C ₄ -Alkene	^I C ₄ ⁼ (4) <i>C</i> _{2v}	^N C ₄ ⁼ (5) <i>C</i> _s	^E C ₄ ⁼ (6) <i>C</i> _{2h}	^Z C ₄ ⁼ (7) <i>C</i> _{2v}
<i>d</i> (C – C)	133.5 (–0.4)	133.3 (–0.3)	133.7 (–0.5)	134.1 (–0.4)
	149.7 (–0.6)	149.7 (–0.6)	149.8 (–0.4)	149.9 (–0.5)
			151.8 (–0.9)	
C ₄ -Cycloalkane	C ₄ ^{3R} (8) <i>C</i> _s	C ₄ ^{4R} (9) <i>D</i> _{2d}		
<i>d</i> (C – C)	150.0 (–0.9)	155.3 (–1.0)		
	150.6 (–0.8)			

5.3 C_{2...4}-Kohlenwasserstoffe

Es wurden die Strukturen der sechs Alkene Ethen C₂⁼ (**1**), Propen C₃⁼ (**2**), Isobuten ^IC₄⁼ (**4**), But-1-en ^NC₄⁼ (**5**), (E)-But-2-en ^EC₄⁼ (**6**) und (Z)-But-2-en ^ZC₄⁼ (**7**) und die Strukturen der drei Cycloalkane Cyclopropan C₃^{3R} (**3**), Methylcyclopropan C₄^{3R} (**8**) und Cyclobutan C₄^{4R} (**9**) berechnet.

Die C=C-Bindungslänge in den Alkenen beträgt stets 133 ± 1 pm (Tab. 5.1). Die Länge der C–C-Einfachbindungen liegt zwischen 150 pm (benachbart zur C=C-Doppelbindung) und 155 pm (Cyclobutanring). Wie zu erwarten, entsprechen diese Werte dem Standardwerten für C–C-Bindungslängen in Kohlenwasserstoffen.[63] Die mittels PBE/QZVP2+Dberechneten C–C-Bindungslängen für offenkettige Kohlenwasserstoffe sind im Vergleich zu den MP2/QZVP2-Referenzwerten um bis zu 1 pm verlängert.

Der Kohlengerüst in Cyclopropan C₃^{3R} (**3**) ist gleichseitig mit einer CC-Bindungslänge von 150 pm. Der Kohlenstoffring im Methylcyclopropan C₄^{3R} (**8**) ist gleichschenkelig, die C–C-Bindungslängen betragen 150 und 151 pm. Der Kohlenstoffvierring des Cyclobutans C₄^{4R} (**9**) ist nicht planar. Der Deformationswinkel³ des Ringes beträgt 31.6°

³ Winkel zwischen den beiden Normalenvektoren der beiden Ebenen, die aus den vier Ringkohlenstoffatomen gebildet werden.

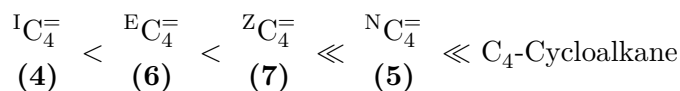
Tabelle 5.2: Energie in kJ · mol⁻¹ der C₄-Kohlenwasserstoffe relativ zu Isobuten ¹C₄⁼ (**4**)

Methode	¹ C ₄ ⁼ (4)	^E C ₄ ⁼ (6)	^Z C ₄ ⁼ (7)	^N C ₄ ⁼ (5)	C ₄ ^{3R} (8)	C ₄ ^{4R} (9)
Strukturoptimierungen						
PBE/TZVP	0.0	1.2	5.8	16.6	32.0	32.7
PBE/QZVP2	0.0	1.6	6.1	17.2	30.6	33.8
PBE/TZVP+D	0.0	3.7	6.9	16.2	31.3	30.6
PBE/QZVP2+D	0.0	4.1	7.2	16.8	29.9	31.6
PBE+D ^a	0.0	4.2	7.3	16.9	30.0	31.6
Einzelpunktrechnungen an der MP2/QZVP2-Struktur						
PBE/QZVP2+D	0.0	4.1	7.3	16.9	30.3	32.2
MP2/TZVP	0.0	5.5	10.3	16.1	34.0	31.5
MP2/QZVP2	0.0	5.9	10.4	16.7	29.2	31.3
MP2/cbs(3, 4)	0.0	5.9	10.4	16.8	29.6	31.7
CCSD(T)/cbs(3, 4)	0.0	5.0	9.5	15.3	39.0	37.6

^a Kohlenwasserstoff in einer kubischen Box ($a = 2$ nm), Cutoff-Energie: 400 eV.

(PBE/QZVP2+D: 28.4°), dies ist jeweils ein Unterschied von 2° zum CCSD(T)-Literaturwert (29.7°).[68]

Die Tabelle 5.2 zeigt die Energie der C₄-Kohlenwasserstoffe relativ zum stabilsten Isomer Isobuten ¹C₄⁼ (**4**). Die energetische Abfolge der C₄-Alkene ist unabhängig von der verwendeten Methode:



Der CCSD(T)/cbs(3, 4)-Unterschied zwischen (E)- (**6**) und (Z)-But-2-en (**7**) beträgt 5 kJ · mol⁻¹. Die Energieunterschiede für die Alkene stimmen im Rahmen der chemischen Genauigkeit für die hier untersuchten Methoden überein ($\Delta E < 3$ kJ · mol⁻¹). Alle CCSD(T)/TZVP-Rechnungen für C₄-Alkene sind bezüglich des Basissatzes konvergiert. Bezüglich Energie und Struktur sind die PBE/QZVP2+D-Ergebnisse von den PBE+D-Ergebnissen bei Verwendung von ebenen Wellen in einer kubischen Box mit der Kantenlänge von 2 nm praktisch nicht unterscheidbar ($\Delta E < 0.1$ kJ · mol⁻¹).

Unabhängig von der verwendeten Methode ist der Energieunterschied zwischen den beiden Cycloalkanen C₄^{3R} (**8**) und C₄^{4R} (**9**) kleiner als 3 kJ · mol⁻¹. Das stabilere Cycloalkan gemäß der PBE/TZVP+D-, der CCSD(T)- und der MP2-Methode⁴ ist (**9**).

⁴jeweils cbs(3, 4)

Alle anderen Methoden bevorzugen **(8)**. Für **(8)** ist die MP2/TZVP-Energie bezüglich des Basissatzes nicht konvergiert ($\Delta E = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), für **(9)** hingegen ist der Unterschied kleiner als $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Isomerisierungsenergie für die Umwandlung von ${}^1\text{C}_4^=$ (**4**) in $\text{C}_4^{3\text{R}}$ (**8**) oder $\text{C}_4^{4\text{R}}$ (**9**) ist stark methodenabhängig. Die Unterschiede zwischen PBE/QZVP2+D-, MP2/QZVP2 und der CCSD(T)/cbs(3, 4)-Referenzenergie betragen $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**8**) und $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**9**), dies entspricht einer Unterschätzung der Isomerisierungsenergien um 25 % und 17 %.

Dass CCSD(T)- und MP2-Methode für verbrückte Strukturen unterschiedliche relative Energien ergeben, steht in Übereinstimmung mit den Berechnungen der Barriere für das Umlappen des Cyclobutanringes.[68]

5.4 C_{2,3}⁺-Alkylkationen

5.4.1 C₂⁺-Ethylkationen

Mittels quantenchemischer Berechnungen konnte bereits 1973 gezeigt werden, dass die Struktur des Ethylkations $\text{H}^+ \cdot \text{C}_2^=$ (**10**) im Grundzustand einen C_{2v}-symmetrischen, mittels Proton verbrückten Ethenmolekül entspricht.[69] Die C_s-symmetrische Struktur des primären Ethylkations $[\text{C}_2^+]^\dagger$ (**11**) ist eine Übergangsstruktur.[69–71] Im Jahre 2007 konnte die nicht-klassische Struktur auch experimentell durch IR-Spektroskopie⁵ bestätigt werden.[72]

Im Grundzustand (**10**) befindet sich das verbrückende Proton zentral in einem Abstand von 111 pm (MP2/QZVP2) über dem Mittelpunkt der C=C-Doppelbindung. Die vier Wasserstoffatome der C₂-Grundeinheit werden nur minimal aus der C₂-Molekülebene heraus gedrückt ($l_\perp(\text{C}) = -0.1 \text{ pm}$). Die C–H⁺-Bindungslänge beträgt 131 pm, die C=C-Bindungslänge 138 pm. Diese ist im Vergleich zum Ethen (**1**) 4 pm länger. Die PBE/QZVP2+D-Strukturoptimierung von (**10**) ergibt einen um 2 pm kürzeren Abstand des verbrückenden Protons von den beiden Kohlenstoffatomen. Die C=C- und C–H-Bindungslängen in der C₂-Einheit sind um 1 pm verlängert. Im Vergleich zur MP2-Methode werden die terminalen Wasserstoffatome etwas weiter (0.7 pm) aus der C₂-Molekülebene herausgedrückt.

Für die genaue Beschreibung des Energieunterschiedes zwischen den beiden C₂⁺-Isomeren sind Post-HF-Methoden notwendig.[66] Der CCSD(T)/cbs(3, 4)-Energieunterschied zwischen $\text{H}^+ \cdot \text{C}_2^=$ (**10**) und $[\text{C}_2^+]^\dagger$ (**11**) beträgt $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Im Vergleich dazu sind die mittels Hartree-Fock ($11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und PBE/QZVP2+D ($20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) bestimmten Energien deutlich zu klein, die MP2-Energie hingegen zu groß ($35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Tab. 5.3).

⁵ Singlephoton-IR-Photodissoziationsspektroskopie von massenselektierten Ionen

Tabelle 5.3: Energieunterschiede in kJ · mol⁻¹ zwischen dem verbrückten H⁺·C₂⁼ (**10**) und dem [C₂⁺][†] (**11**)-Isomer

Methode	ΔE	Methode	ΔE
Strukturoptimierung			
PBE/TZVP	18.9	PBE/TZVP+D	20.2
PBE/QZVP2	20.3	PBE/QZVP2+D	21.6
Einzelpunktrechnungen an der MP2/QZVP2-Struktur			
HF/cbs(3, 4)	10.6	MP2/cbs(3, 4)	35.1
		CCSD(T)/cbs(3, 4)	29.1

Tabelle 5.4: C–H- und C–C-Bindungslängen in pm der C₃⁺-Propylkationen, Methode zur Strukturbestimmung: MP2/QZVP2

	C ₃ ⁺ (12)	C ⁺ ·C ₂ ⁼ (13)	C ₃ ^{4R+} (14)	[C ₃ ⁺ / C ⁺ ·C ₂ ⁼] [†] (15)
	C _s	C _s	C _{2v}	C ₁
d(C – C)	142.8	138.9	148.8	139.9
		170.7	171.8	158.8
		177.8		246.8
d(C – H)	108.8	188.0	128.3	280.5

5.4.2 Propylkationen (C₃⁺)

Die C₃⁺-PES wurde mit theoretischen [73–76] und spektroskopischen Methoden [77] untersucht. In Übereinstimmung mit diesen Arbeiten konnten die Strukturen des klassischen, C_s-symmetrischen Propylkations C₃⁺ (**12**), des C⁺-verbrückten C⁺·C₂⁼ (**13**) und eines cyclischen, C₂-symmetrischen Isomers C₃^{4R+} (**14**) als lokale Minima auf der C₃⁺-PES lokalisiert werden. Das H⁺-verbrückte Propylkation entspricht keiner Minimumsstruktur auf der C₃⁺-PES.

Die C–C-Bindungslänge im klassischen Propylkation C₃⁺ (**12**) ist 143 pm lang, der ∠(C–C–C)-Bindungswinkel beträgt 125° (Tab. 5.4). In C⁺·C₂⁼ (**13**), dem C⁺-verbrückten Isomer, steht die verbrückende Methylgruppe nicht mittig über der C=C-Doppelbindung. Die Abstände zwischen der C⁺-Gruppe und den beiden verbrückten Kohlenstoffatomen betragen 171 und 178 pm. Die Wechselwirkung der Doppelbindung mit der C⁺-Gruppe wird durch eine zur Doppelbindung kolineare C–H-Bindung stabilisiert. Die ringförmige Struktur C₃^{4R+} (**14**) entsteht aus (**13**) durch Verschiebung der verbrücken-

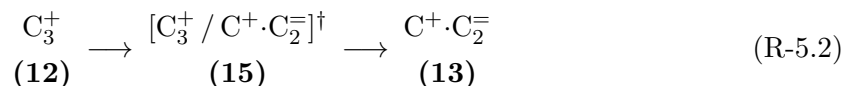
Tabelle 5.5: Energien in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die C_3^+ -Intermediate **(12)**, **(13)** und **(14)** und der Übergangsstruktur **(15)** relativ zum stabilsten Isomer C_3^+ (**12**), Methode zur Strukturbestimmung: MP2/QZVP2

	C_3^+ (12)	$\text{C}^+ \cdot \text{C}_2^-$ (13)	$\text{C}_3^{4\text{R}+}$ (14)	$[\text{C}_3^+ / \text{C}^+ \cdot \text{C}_2^-]^\ddagger$ (15)
PBE/QZVP2+D	0.0	30.5	37.0	94.0
MP2/QZVP2	0.0	13.8	20.1	87.8
MP2/cbs(3, 4)	0.0	13.9	20.3	88.4
CCSD(T)/cbs(3, 4)	0.0	25.5	33.3	86.7

den C^+ -Gruppe entlang der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Dadurch erhöht sich deren Länge auf 149 pm. Der $\angle(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ -Bindungswinkel beträgt 71° ($\angle(\text{C}-\text{H}-\text{C}) = 84^\circ$).

Das klassische Propylkation C_3^+ (**12**) ist das thermodynamisch stabilste C_3^+ -Isomer. Die Energieunterschiede zwischen **(12)** und den beiden nichtklassischen Strukturen betragen $26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**13**) und $33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**14**, Tab. 5.4).

Die Bildung des C^+ -verbrückten Propylkations (**13**) erfolgt aus dem sekundären Propylkation (**12**) über die Übergangsstruktur $[\text{C}_3^+ / \text{C}^+ \cdot \text{C}_2^-]^\ddagger$ (**15**) gemäß der Gleichung:



Bei dieser Reaktion kommt es formal zu einer Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts. Die Reaktion ist somit der Prototyp einer Isomerisierungsreaktion von Carbeniumionen.

In der Übergangsstruktur $[\text{C}_3^+ / \text{C}^+ \cdot \text{C}_2^-]^\ddagger$ (**15**) ist die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung im Vergleich zum C^+ -verbrückten Propylkation $\text{C}^+ \cdot \text{C}_2^-$ (**13**) nur um 1 pm verlängert. Die verbrückende C^+ -Gruppe ist aus der CCC-Ebene des Propylkations herausgedrückt. Die CCSD(T)/cbs(3, 4)-Barriere für diese Reaktion beträgt $87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Unterschied zur MP2-Energie ist klein ($\Delta E = 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), zur PBE/QZVP2+D-Energie hingegen beträgt er $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.5 Strukturen der Butylkationen

5.5.1 Einleitung

Die C_4^+ -PES wurde bereits im Jahre 1993 mit der MP4/6-31G**//MP2/6-31G**-Methode umfassend⁶ untersucht.[78] Die Autoren identifizierten 18 verschiedene Strukturen auf der PES, deren Zuordnung als Übergangsstruktur oder Minimum von der verwendeten

⁶ inklusive analytischer, zweiter Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten

Tabelle 5.6: C–C-Bindungslängen in pm der Butylkationen, Methode zur Strukturoptimierung: MP2/QZVP2(in Klammern: Unterschied zu PBE/QZVP2+D)

	${}^t\text{C}_4^+$ (16)	$\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ (21)	$\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ (22)	
	C_s	C_1	C_1	
$d(\text{C} - \text{C})$	145.0 (-0.6)	139.8 (-2.0)	138.9 (-2.4)	
	145.3 (-0.4)	147.6 (0.8)	151.4 (-0.9)	
	145.3 (-0.5)			
$d(\text{C} \cdots \text{C}^+/\text{C}_2^+)$		166.2 (2.6)	170.4 (5.5)	
		188.4 (-9.5)	180.2 (-1.5)	
	$\text{E}^\angle \text{C}_4^+$ (17) ^a	$\text{H}^+ \cdot \text{E}^\angle \text{C}_4^-$ (19)	$\text{Z}^\angle \text{C}_4^+$ (18) ^a	$\text{H}^+ \cdot \text{Z}^\angle \text{C}_4^-$ (20)
	C_1	C_2	C_1	C_s
$d(\text{C} - \text{C})$	142.1	139.0 (-1.3)	142.4	139.3 (-1.3)
	144.7	148.4 (-0.1)	144.3	148.2 (0.0)
	152.0	148.4 (-0.1)	151.4	148.2 (-0.2)
$d(\text{C} \cdots \text{H}^+)$	116.3	130.5 (-1.0)	115.7	130.6 (-1.7)
	174.1	130.5 (-2.0)	178.0	130.7 (-2.9)

^a PBE/QZVP2+D-Optimierungen.

Methode abhängt. Mittels MP2/cc-pVTZ-Rechnungen wurde die C_2 -symmetrische Struktur als globales Minimum identifiziert.[79] Die genaue Berechnung von Energieprofilen, die verbrückte Butylkationen enthalten, erfordert Methoden mit expliziter Beschreibung der Elektronenkorrelation (beispielsweise MP2, MP4 und CCSD(T)).[66, 78, 80]

Das IR-Spektrum des *tert*-Butylkations in der Gasphase wurde 2007 veröffentlicht.[81] Für sekundäre Butylkationen wurde experimentell ein sehr schnelles Scrambling des ^{13}C -NMR-Signal gefunden,[82] das einem protonierten Cyclopropanring als reaktives Intermediat zugeschrieben wurde.[83]

5.5.2 Strukturen der Intermediate

Butylkationen können anhand ihrer Strukturmerkmale in drei Gruppen eingeteilt werden: tertiäre, H^+ -verbrückte sowie C^+ -verbrückte Butylkationen. Die Tabelle 5.6 fasst die wichtigsten Strukturparameter der betrachteten Isomere zusammen.

Das *tert*-Butylkation ${}^t\text{C}_4^+$ ist das globale Minimum auf der C_4^+ -PES. Die C–C-Bindungslänge (145 pm) ist in sehr guter Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten (144 pm Röntgenstudien am ${}^t\text{C}_4^+$ -Einkristall [84, 85] und 146 pm für NMR [86]).

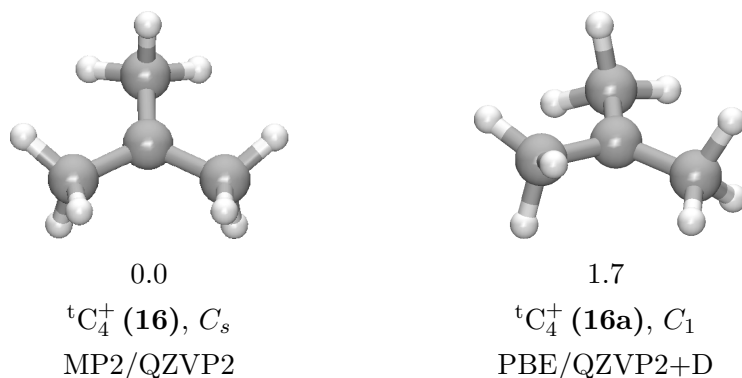


Abbildung 5.1: Strukturen der *tert*-Butylkationen mit der niedrigsten Energie auf der MP2/QZVP2- und der PBE/QZVP2+D-PES, CCSD(T)/cbs(3, 4)-Energieunterschied in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Struktur des mittels MP2 optimierten *tert*-Butylkations (**16**, C_s -symmetrisch) unterscheidet sich von dem mit PBE/QZVP2+D optimierten (**16a**, C_1 -symmetrisch) in der räumlichen Anordnung der terminalen Methylgruppen (Abb. 5.1). Der Energieunterschied zwischen beiden Isomeren beträgt $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (CCSD(T)/cbs(3, 4)).

Die Strukturen zweier klassischer, verdrehter⁷, sekundärer Butylkationen ${}^{\text{E}\angle}\text{C}_4^+$ (**17**) und ${}^{\text{Z}\angle}\text{C}_4^+$ sind Energieminima auf der PBE/QZVP2+D-PES, nicht jedoch auf der MP2/QZVP2-PES. Sie unterscheiden sich strukturell nur durch Verschiebung des verbrückenden Protons entlang der innenständigen C=C-Doppelbindung von H^+ -verbrückten Butylkationen $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^-$ (**19**) und $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^-$ (**20**). In Analogie zur Struktur des Ethylkations $\text{H}^+ \cdot \text{C}_2^-$ (**10**) befindet sich das verbrückende Proton in den H^+ -verbrückten Strukturen in einem Abstand von 110 pm zentral über der C=C-Doppelbindung, deren Länge 139 pm beträgt.

Zur Gruppe der C^+ -verbrückten Butylkationen gehören die Strukturen des methyl- $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ (**21**)⁸ und ethylverbrückten Isomers $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ (**22**). In Analogie zum Propylkation $\text{C}^+ \cdot \text{C}_2^-$ (**13**) ist auch die C=C-Doppelbindung in (**21**) und (**22**) asymmetrisch verbrückt. In (**21**) ist die verbrückende Gruppe in Richtung des endständigen Kohlenstoffatoms verschoben. In Übereinstimmung mit den H^+ -verbrückten Butylkationen betragen die Längen der C=C-Doppelbindungen 140 pm für (**21**) und 139 pm (**22**). Der Abstand des verbrückenden Kohlenstoffatoms von den Kohlenstoffatomen der verbrückten C=C-Doppelbindung beträgt für (**21**) 166 und 188 pm, für (**22**) 170 und 180 pm. Stabilisiert

⁷ Die Verdrehung ist eine Rotation der innenständigen Methylengruppe um die C_a-C_b -Bindung (**17**: 34° , **18**: 38°).

⁸ In der Literatur wird $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ (**21**) auch als 'corner-protonated' Methylcyclopropylion bezeichnet.[78]

Tabelle 5.7: Energie (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Butylkationen relativ zu ${}^t\text{C}_4^+$

Methode	${}^t\text{C}_4^+$ (16)	$\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ (21)	$\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^-$ (19)	$\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^-$ (20)	$\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ (22)
Strukturoptimierungen					
PBE/QZVP2	0.0	56.9	59.1	61.5	–
PBE/QZVP2+D	0.0	54.5	60.5	61.6	89.9
Einzelpunktrechnungen an der MP2/QZVP2-Struktur					
PBE/QZVP2+D	0.0	55.9	60.3	61.3	90.0
MP2/QZVP2	0.0	41.1	48.2	50.8	70.6
MP2/cc-pVDZ	0.0	46.8	48.3	51.7	76.9
MP2/cbs(3, 4)	0.0	41.7	48.7	51.4	71.2
CCSD(T)/cc-pVDZ	0.0	55.2	51.9	55.5	87.3
CCSD(T)/cbs(3, 4)	0.0	51.4	53.1	55.8	83.2

wird diese Struktur durch eine zur C=C-Doppelbindung quasi kolineare C–H-Bindung des Carbokations . In Struktur $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ (21) beträgt der zugehörige $\angle(\text{C C C H})$ -Diederwinkel 11° (22: 1°). Aufgrund dieser Wechselwirkung ist die C–H-Bindungslänge um 3 pm verlängert und das H-Atom ist 192 pm (21) vom nächsten Kohlenstoffatom der C=C-Doppelbindung entfernt (22: 185 pm).

Die mittels PBE/QZVP2+D-Methode bestimmten C=C-Bindungslängen sind 1.3 bis 2.5 pm länger als die MP2/QZVP2-Referenzwerte für die verbrückten Strukturen. Der PBE/QZVP2+D-Abstand der verbrückenden $\text{C}_{1,2}^+$ -Gruppe von der C=C-Doppelbindung unterscheidet sich um bis zu 10 pm von der MP2/QZVP2-Referenz. Symmetrisch verbrückte Bindungen werden durch die MP2/QZVP2-Methode bevorzugt, während die PBE+D-Methode asymmetrische Strukturen favorisiert.

5.5.3 Energien der Intermediate

Die Tabelle 5.7 zeigt die Energien der Butylkationen relativ zum globalen Minimum ${}^t\text{C}_4^+$ (16). Für ein gegebenes Butylkation gilt für die unterschiedlichen Methoden:

$$\Delta E(\text{MP2}/\text{cbs}(3, 4)) < \Delta E(\text{CCSD}(\text{T})/\text{cbs}(3, 4)) < \Delta E(\text{PBE}/\text{QZVP2}+\text{D})$$

Die Reihenfolge der Energien ist unabhängig von der verwendeten Methode:

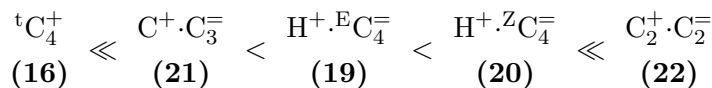


Tabelle 5.8: Energie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ der klassischen C_4^+ -Butylkationen relativ zu ${}^t\text{C}_4^+$, PBE- und PBE+D-Optimierungen mit unterschiedlichen Basissätzen

Methode	${}^t\text{C}_4^+$ (16)	${}^{\text{E}\angle}\text{C}_4^+$ (17)	${}^{\text{Z}\angle}\text{C}_4^+$ (18)
PBE/TZVP	0.0	59.5	60.3
PBE/QZVP2	0.0	59.6	60.2
PBE/TZVP+D	0.0	61.3	60.6
PBE/QZVP2+D	0.0	61.2	60.5

Der energetische Abstand des globalen Minimums (**16**) zum methylverbrückten (**21**) beträgt $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (CCSD(T)/cbs(3, 4)), zu den H^+ -verbrückten Isomeren $53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**19**) und $56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**20**), zum ethylverbrückten Isomer $83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**22**). Durch die Protonierung verringert sich der bereits kleine Unterschied zwischen dem (E)- (**6**) und dem (Z)-But-2-en (**7**) für die H^+ -verbrückten Butylkationen auf $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

MP2/cc-pVDZ- und CCSD(T)/cc-pVDZ-Energien sind bezüglich des Basissatzes nicht konvergiert. Der Unterschied zwischen dem cc-pVDZ-Basissatz und dem cbs(3, 4)-Basissatzlimit ist unabhängig von der verwendeten Post-HF-Methode (MP2 und CCSD(T), $\Delta E < 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die CCSD(T)/cbs(3, 4)-Energie für ein gegebenes System kann näherungsweise als

$$E(\text{CCSD(T)/cbs})^{\text{est.}} = E(\text{CCSD(T)/cc-pVDZ}) + E(\text{MP2/cbs}) - E(\text{MP2/cc-pVDZ}) \quad (5.1)$$

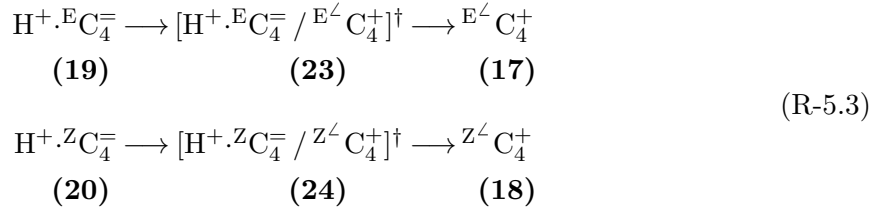
berechnet werden. Diese Vorgehensweise wurde für die Berechnung des S22-Testsatzes⁹ verwendet.[87]

5.5.4 Unterschiede zwischen der MP2/QZVP2- und der PBE/QZVP2+D-PES

Die PBE/QZVP2+D- und die MP2/QZVP2-PES für Butylkationen unterscheiden sich hinsichtlich der Anzahl der stationären Punkte. Die Strukturen der verdrehten Butylkationen ${}^{\text{E}\angle}\text{C}_4^+$ (**17**) und ${}^{\text{Z}\angle}\text{C}_4^+$ (**18**) entsprechen keinen Extrempunkten auf der MP2/QZVP2-PES. MP2/QZVP2-Strukturoptimierungen ausgehend von den PBE/QZVP2+D-Strukturen ergeben die H^+ -verbrückten Butylkationen $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^-$ (**19**) und $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^-$ (**20**).

Die chemischen Gleichungen für die Umlagerung der verdrehten Butylkationen (**17**) und (**18**) in die H^+ -verbrückten Isomere (**19**) und (**20**) lauten:

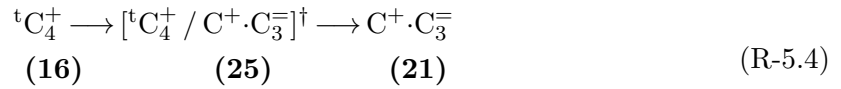
⁹ Referenzwerte für die Interaktionsenergien nicht kovalent gebundener Moleküle



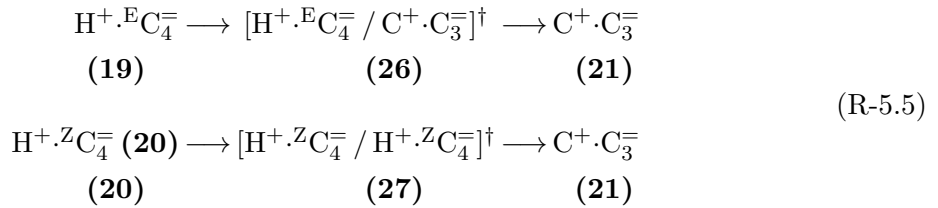
Die PBE/QZVP2+D-Barriere für beide Reaktionen sind kleiner als $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.5.5 Übergangsstrukturen

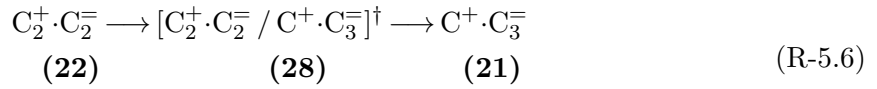
Die Bildung des ${}^t\text{C}_4^+$ (16) erfolgt ausgehend vom $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ (21) über die Übergangsstruktur $[{}^t\text{C}_4^+ / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\dagger$ (25) gemäß der chemischen Gleichung:



Dabei kann (21) aus den beiden H^+ -verbrückten Butylkationen über die Übergangsstrukturen $[\text{H}^+ \cdot \text{E} \text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\dagger$ (26) und $[\text{H}^+ \cdot \text{Z} \text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\dagger$ (27) gemäß

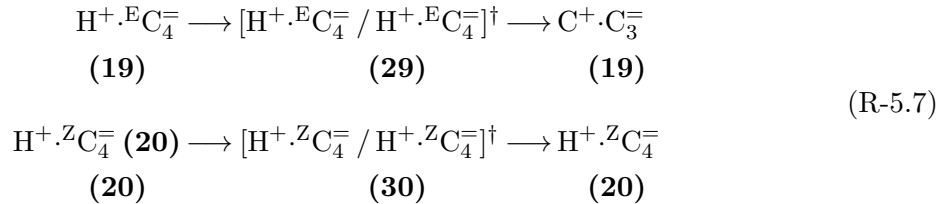


und $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ (22) über die Übergangsstruktur $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\dagger$ (28) gemäß



gebildet werden.

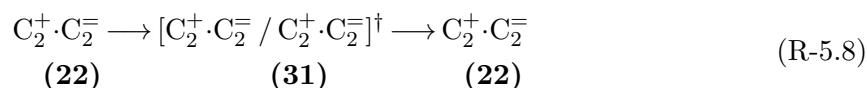
Zusätzlich wurden die Barrieren für den Protonenaustausch in den H^+ -verbrückten Systemen (19 und 20) über die Übergangsstrukturen $[\text{H}^+ \cdot \text{E} \text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\dagger$ (26) und $[\text{H}^+ \cdot \text{Z} \text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\dagger$ (27) gemäß



und die Verschiebung der C_2^+ -Gruppe im $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ (22) über die symmetrische Übergangsstruktur $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-]^\dagger$ (31)

Tabelle 5.9: C–H- und C–C-Bindungslängen in pm der C_s -symmetrischen Übergangsstrukturen für den Protonenaustausch in den Butylkationen **(19)** und **(20)**, Methode: MP2/QZVP2 (in Klammern: Unterschied zu PBE/QZVP2+D).

Struktur	$[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^- / \text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^-]^\dagger$ (29)	$[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^- / \text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^-]^\dagger$ (30)
$d(\text{C}_a - \text{C}_b)$	143.2 (-0.4)	142.9 (-0.4)
	143.6 (-0.3)	143.3 (-0.3)
	151.4 (-0.6)	151.1 (-0.6)
$d(\text{H}_x - \text{C}_a)$	110.6 (-1.4)	110.8 (-1.4)



berechnet.

Protonenaustausch und $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ -Umlagerung

Der Protonenaustausch in den H^+ -verbrückten Butylkationen **(19)** und **(20)** erfolgt an einem der beiden innenständigen Kohlenstoffatomen. Dabei bildet das Proton aus der H^+ -verbrückten Form des Butylkations eine Bindung zum Kohlenstoffatom C_b aus. In der C_1 -symmetrischen Übergangsstruktur $[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^- / \text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^-]^\dagger$ **(29)** beträgt die $\text{H}_x - \text{C}_b$ -Bindungslänge 120 pm, in $[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^- / \text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^-]^\dagger$ **(30)** 122 pm. Die Barriere für den Protonenaustausch an den innenständigen Kohlenstoffatomen beträgt $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ **(19)** und $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ **(20)**. Unabhängig von der verwendeten Methode ist die Barriere für den Protonenaustausch im (E)-Isomer größer als die im (Z)-Isomer.

Der Übergang der C_2^+ -Gruppe zwischen zwei C_1 -symmetrischen ethylverbrückten Butylkationen erfolgt über die C_s -symmetrische Übergangsstruktur $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-]^\dagger$ **(31)**. In dieser steht die verbrückende Ethylgruppe mittig über der C=C-Doppelbindung.

5.5.6 Umlagerung des $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ -Butylkations

Die Isomerisierung von $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ **(21)** zum tertiärem Butylkation ${}^t\text{C}_4^+$ **(16)** erfolgt unter Bindung der verbrückenden Methylgruppe an das zentrale Kohlenstoffatom und 1,2-H-Verschiebung. Im Gegensatz zu **(16)** befinden sich die vier Kohlenstoffatome in der Übergangsstruktur $[{}^t\text{C}_4^+ / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\dagger$ **(25)** nicht mehr in einer Ebene.

Zur Bildung von **(21)** aus den beiden H^+ -verbrückten Isomeren $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^-$ **(19)** und $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^-$ **(20)** muss die C–C-Einfachbindung zur terminalen Methylgruppe eines But-2-ens verlängert und die Methylgruppe in Richtung der Doppelbindung verschoben wer-

Tabelle 5.10: C–C- und C–H-Bindungslängen in pm für die Übergangsstrukturen $[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ **(26)**, $[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ **(27)**, $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ **(25)** und $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ **(28)** zur Bildung von $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ **(21)** aus den Butylkationen $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^-$ **(19)**, $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^-$ **(20)**, ${}^{\text{t}}\text{C}_4^+$ **(16)** und $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ **(22)**, Methode zur Strukturbestimmung: MP2/QZVP2 (in runden Klammern: Unterschied zu PBE/QZVP2+D)

Struktur- parameter	(26) C_1	(27) C_1	(25) C_1	(28) C_1
$d(\text{C} - \text{C})$	142.8 (-0.7) 143.2 (0.0)	143.3 (-0.5) 143.6 (-0.2)	139.6 (-0.6) 159.7 (-2.7)	141.8 (-0.8) 151.6 (-0.7)
$d(\text{C} - \text{C}^+)$	155.7 (-1.8) 245.2 (-2.7)	155.7 (-1.9) 248.8 (-2.5)	151.0 (-0.4) 243.7 (-2.4)	159.7 (-1.3) 176.4 (-3.7)
$d(\text{H} - \text{C}_b)$	108.4 (-1.2) 110.2 (-1.4)	108.3 (-1.1) 110.3 (-1.3)	111.9 (-1.1)	114.2 (-0.7) 160.6 (-5.9)

den. In den Übergangsstrukturen $[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ **(26)** und $[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ **(27)** befindet sich die verbrückende Methylgruppe noch nicht oberhalb der C=C-Doppelbindung. Sie liegt aber bereits deutlich außerhalb der Ebene, die aus den drei verbleibenden Kohlenstoffatome gebildet wird ($l_\perp(\text{C}) = 125 \text{ pm}$ **(26)** und $l_\perp(\text{C}) = 111 \text{ pm}$ **(27)**).

Die Umlagerung des ethylverbrückten Butylkations $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ **(22)** in **(21)** ist die Umkehrung einer 1,3-H-Verschiebung und anschließender Umordnung des Kohlenstoffgerüsts. Die Übergangsstruktur $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ **(28)** unterscheidet sich kaum von der Struktur **(22)**. Die C=C-Doppelbindung ist nur um 2 pm verlängert.

In der Struktur $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ **(22)** ist die Bindung der Ethylgruppe an das verbrückte Ethenmolekül sehr schwach. Der Übergang des C_1 -symmetrischen **(22)** in **(22')** über die C_s -symmetrische Übergangsstruktur $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-]^\ddagger$ **(31)** erfolgt quasi barrierefrei ($\Delta E = 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

5.6 Reaktionen der Butylkationen

Die Tabelle 5.11 zeigt die Barrieren für die Umwandlung des $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ **(21)**. Die Barrieren für die Rückreaktionen ergeben sich unter Berücksichtigung von Tabelle 5.7. Die Abbildung 5.2 zeigt das Energieprofil für die Umwandlung des $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ **(21)** berechnet mit unterschiedlichen, quantenchemischen Methoden. Es konnte keine generelle Abhängigkeit der Reaktionsbarriere von den verwendeten Methode gefunden werden. In den meisten Fällen überschätzt MP2 die CCSD(T)-Barriere, während die PBE/QZVP2+D-Werte zu

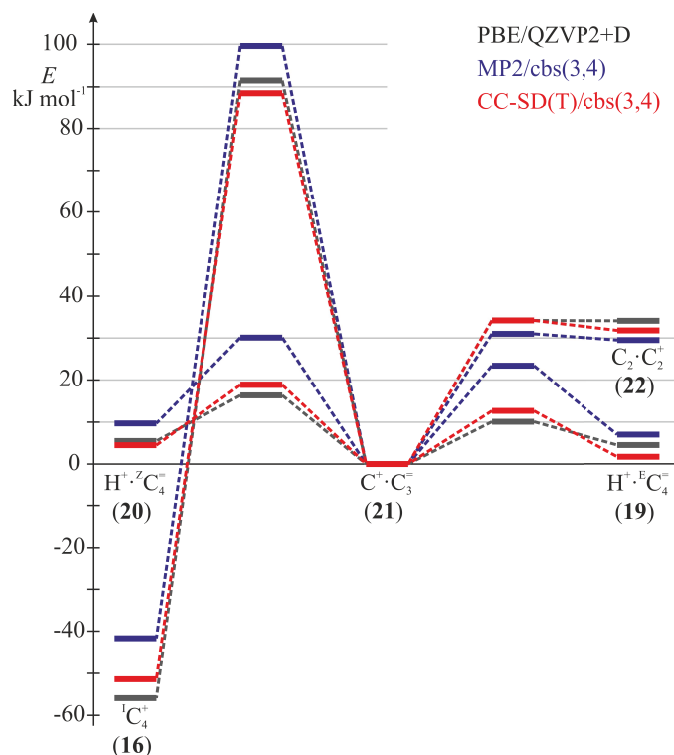


Abbildung 5.2: Energieprofil für die Umwandlung des $C^+ \cdot C_3^-$ (**21**) in andere Butylkationen, Methode zur Strukturoptimierung: MP2/QZVP2

niedrig sind.

Die Bildung des *tert*-Butylkations ${}^tC_4^+$ (**16**) aus $C^+ \cdot C_3^-$ (**21**) ist die Reaktion mit der höchsten Barriere ($89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die PBE/QZVP2+D-Barriere für diese Reaktion ist nur $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher als der CCSD(T)/cbs(3, 4)-Referenzwert. Für die Rückreaktion beträgt der Unterschied zwischen den PBE/QZVP2+D- und den CCSD(T)-Barrieren hingegen $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für die MP2-Barrieren ist der Trend umgekehrt: die Barriere ausgehend von der verbrückten Form (**21**) unterscheidet sich um $11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von CCSD(T), ausgehend von (**16**) jedoch nur um $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ursache dafür ist die unterschiedliche Beschreibung des *tert*-Butylkations (**16**) und des C^+ -verbrückten Isomers (**21**) mit den verschiedenen quantenchemischen Methoden.

Das methylverbrückte Butylkation $C^+ \cdot C_3^-$ (**21**) ist ein Intermediat bei der Umwandlung des (E)- in das (Z)-Isomer der H-verbrückten Butylkationen $H^+ \cdot {}^E C_4^-$ (**19**) und $H^+ \cdot {}^Z C_4^-$ (**20**). Die Barriere zwischen (**21**) und (**19**) ($13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner als die zwischen (**21**) und (**20**).

Die Barriere für die Umlagerung des methylverbrückten Butylkations in das ethylver-

Tabelle 5.11: Barrieren in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Bildung des C^+ -verbrückten Butylkations $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ (**21**) aus den Butylkationen $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^-$ (**19**), $\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^-$ (**20**), ${}^{\text{t}}\text{C}_4^+$ (**16**) und $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ (**22**) über die Übergangsstrukturen $[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{E}}\text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ (**26**), $[\text{H}^+ \cdot {}^{\text{Z}}\text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ (**27**), $[{}^{\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ (**25**) und $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\ddagger$ (**28**), Methode zur Strukturbestimmung: MP2/QZVP2

Methode	(26)	(27)	(25)	(28)
Strukturoptimierungen				
PBE/TZVP	6.3	13.6	40.6	91.0
PBE/QZVP2		15.1	37.4	92.5
PBE/TZVP+D		16.0	36.1	91.5
PBE/QZVP2+D	11.0	17.5	35.6	93.1
Einzelpunktrechnungen an der MP2/QZVP2-Struktur				
PBE/QZVP2+D	10.1	16.4	34.2	91.5
MP2/QZVP2	23.5	30.1	31.0	99.4
MP2/cbs(3, 4)	23.4	30.1	31.0	99.6
CCSD(T)/cbs(3, 4)	12.7	18.9	34.2	88.5

brückte Isomer $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ (**22**) beträgt $34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Barriere für die Rückreaktion ist mit $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr klein.

Die Kombination aller beschriebenen Elementarreaktionen bildet das Reaktionsschema für das Scrambling des ^{13}C -NMR-Signals eines sekundären Butylkations, das in Abbildung 5.3 gezeigt ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (CCSD(T)/cbs(3, 4): $34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist die Umwandlung von $\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-$ (**21**) in $\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-$ (**22**). Die berechnete Barriere stimmt im Rahmen der chemischen Genauigkeit mit dem experimentellen Wert ($32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) überein.[88]

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Strukturen kleiner Alkene und Alkylkationen mit unterschiedlichen Methoden berechnet. Für nicht verbrückte Strukturen stimmen die mittels PBE/QZVP2+D-Strukturoptimierung berechneten C–C- und C–H-Bindungslängen mit den MP2/QZVP2-Referenzwerten auf 1 pm überein. Für verbrückte Strukturen beträgt der Unterschied bis zu 10 pm. In den PBE/QZVP2+D-optimierten Strukturen werden die Substituenten an der verbrückten Doppelbindung weiter aus der Ebene her-

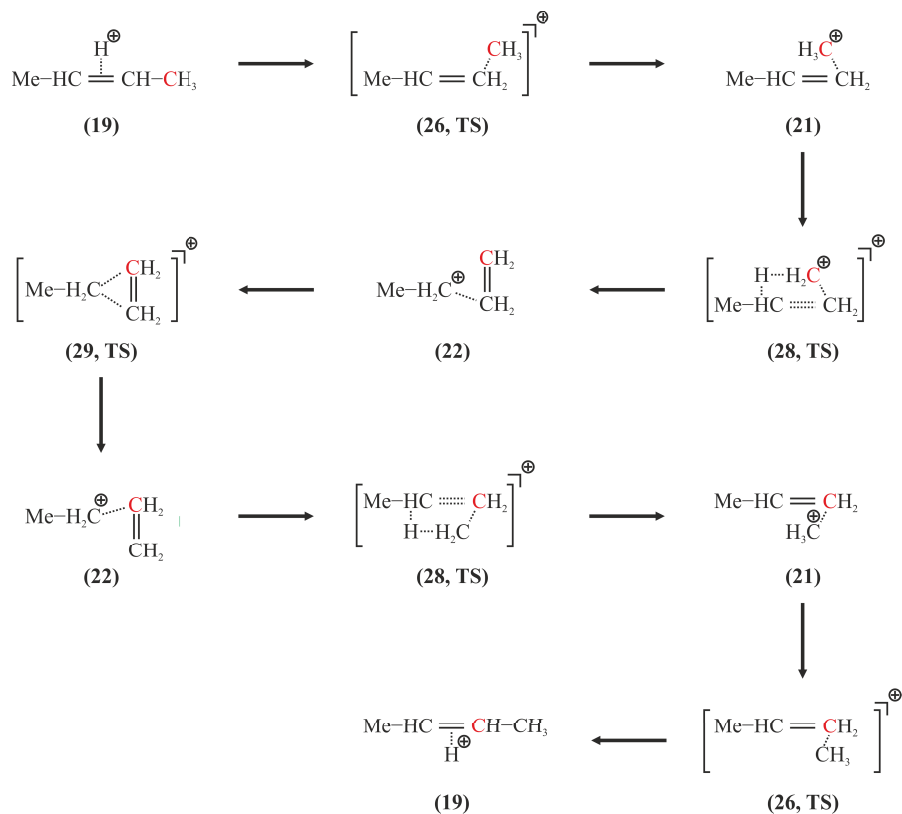


Abbildung 5.3: Reaktionsschema für den Austausch des terminalen mit einem innenständigen Kohlenstoffatom in sekundären Butylkationen

ausgedrückt als in den MP2/QZVP2-Strukturen.

Für unverbrückte Kohlenwasserstoffe und Carbeniumionen stimmen die relativen Stabilitäten für PBE/QZVP2+D, MP2 und CCSD(T) (jeweils cbs(3, 4)) im Rahmen der chemischen Genauigkeit überein, TZVP-Rechnungen sind bezüglich des Basissatzes konvergiert. Für verbrückte Strukturen beträgt der Unterschied zwischen PBE+D- und CCSD(T)-Referenzenergien bis zu $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die MP2-Energien unterscheiden sich um bis zu $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von der CCSD(T)-Methode (jeweils cbs(3, 4)). Für die Berechnung genauer Energien ist für verbrückte Strukturen eine Korrektur der PBE/QZVP2+D-Barrieren mit CCSD(T) erforderlich.

Die PBE/QZVP2+D-Barrieren sind im Vergleich zu den CCSD(T)/cbs(3, 4)-Barrieren in vielen Fällen zu klein. Erwartungsgemäß kann durch die Verwendung der weitreichenden Dispersionskorrektur die Unterschätzung von Barrieren durch gradientenkorrigierte Dichtefunktionale [29] nicht korrigiert werden.

Die Abbildung 5.4 zeigt CCSD(T)/cbs(3, 4)//MP2/QZVP2-Energien und Barrieren



Kapitel 6

Berechnung von Reaktionsenergien und Barrieren mit chemischer Genauigkeit

Abgrenzung der vorliegenden Arbeit

Dieses Kapitel entstand in enger Zusammenarbeit mit Dr. C. Tuma. Um Missverständnisse zu vermeiden, sollen seine Beiträge von der vorliegenden Arbeit explizit abgegrenzt werden.

Dr. C. Tuma hat alle in Tabelle 6.1 angegebenen Strukturen auf der MP2:PBE-PES lokalisiert und charakterisiert. Die ‘periodic model correction’ für die Barrieren (Anteil an der [MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Energie) wurden vom Autor dieser Arbeit bestimmt.[89] Alle Rechnungen zur Bestimmung der [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Energien und -Barrieren (inklusive PBE+D-Strukturoptimierungen) wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Tabelle 6.1: Strukturen auf der MP2:PBE-PES, Optimierung durch C. Tuma, Ref. [89]

Bezeichnung	Intermediat	Übergangsstruktur zur Bildung von $Z^{-\cdot}C_4^+$ (1)
<i>tert</i> -Butylkation	$Z^{-\cdot}C_4^+$ (1)	–
Isobuten	$Z^{\cdot}C_4^=$ (2)	$[Z^{-\cdot}C_4^+ / Z^{\cdot}C_4^=]^{\ddagger}$ (5)
<i>tert</i> -Butoxid	$Z^{-\cdot}C_4$ (3)	$[Z^{-\cdot}C_4^+ / Z^{-\cdot}C_4]^{\ddagger}$ (6)
Isobutoxid	$Z^{-\cdot}C_4$ (4)	$[Z^{-\cdot}C_4^+ / Z^{-\cdot}C_4]^{\ddagger}$ (7)

6.1 Die [MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Methode

Zur genauen, quantenchemischen Beschreibung der Reaktionen von Kohlenwasserstoffen innerhalb von Zeolithporen wurde von C. Tuma die [MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Methode entwickelt.[90] Im Rahmen dieser Methode werden die bekannten Probleme des gradientenkorrigierten Dichtefunktional PBE (fehlende Dispersion und SIC-Fehler) explizit korrigiert. Die Berechnung der [MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Energie besteht aus fünf Schritten:

1. Strukturoptimierung auf PBE-Niveau, Frequenzrechnung
2. Nachoptimierung auf MP2:PBE-Niveau
3. Extrapolation der MP2-Energie auf periodische Randbedingungen durch eine Serie von Clusterrechnungen, ‘periodic model correction’ (Δ pm)
4. MP2-Korrektur für den eingebetteten Cluster (Δ MP2)
5. Überprüfung der MP2-Ergebnisse durch eine CCSD(T)-Einzelpunktrechnung für einen kleineren Cluster (Δ CCSD(T))

Ausgangspunkt ist eine PBE-Rechnung¹ für den gesamten Zeolithen (Schritt 1). Um den Einfluss der im PBE-Funktional nur unvollständig beschriebenen Dispersion auf die Strukturparameter zu berücksichtigen, erfolgt anschließend eine Optimierung auf der MP2:PBE-PES (Schritt 2). Der für diese Hybridrechnung verwendete Cluster sollte möglichst groß sein, um den Anteil der mit der MP2-Methode erfassten Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoff und dem Zeolithen zu maximieren.

Die Abschätzung der MP2-Energie unter periodischen Randbedingungen erfolgt durch die Extrapolation der Differenz aus MP2- und PBE-Energien für eine Serie von Clustern unterschiedlicher Größe (‘periodic model correction’, Schritt 3). Die Extrapolation erfolgt durch Fitten eines individuellen, nicht transferablen Parametersatzes gemäß Gl. 3.2 bis 3.8.²

Die MP2/TZVP(P)-Energie für den eingebetteten Cluster ist bezüglich des Basisatzes nicht konvergiert, die Extrapolation auf das Basissatzlimit (MP2/cbs(3, 4)) erfolgt im Schritt 4 (Δ MP2). Abschließend werden die MP2-Ergebnisse mittels einer CCSD(T)/TZVP-Einzelpunktrechnung für einen kleinen Cluster überprüft (Δ CCSD(T), Schritt 5).

¹ unter Anwendung periodischer Randbedingungen

² Kap. 3.2 (S. 23)

Es konnte gezeigt werden, dass die berechneten Barrieren mit experimentell bestimmten Werten im Rahmen der chemischen Genauigkeit übereinstimmen.[20] Die Methode wurde daraufhin mehrfach für die Berechnung von Reaktionsprofilen verwendet.[89, 91] Jedoch ist sie sowohl rechentechnisch als auch vom Benutzeraufwand sehr anspruchsvoll, so dass eine Nutzung als Standardverfahren für die Bestimmung von Reaktionsmechanismen der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Zeolithen praktisch ausgeschlossen ist.

6.2 Die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode

Die Anwendung der Korrektur weitreichender Dispersionswechselwirkungen für Dichtefunktionale unter Berücksichtigung periodischer Randbedingungen ermöglicht die Zusammenfassung der Schritte 1 bis 3 ([MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Methode) zu einem einzigen Schritt i. Die extrem aufwendige Berechnung der ‘periodic model correction’ (Schritt 3) ist im Rahmen der [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode nicht mehr erforderlich.

Die Korrektur des SIC-Fehlers (PBE) erfolgt durch eine MP2/cbs(3, 4)-Einzelpunktrechnung an der PBE+D-optimierten Struktur (Δ MP2) für einen Cluster geeigneter Größe (Schritt ii). Anschließend sollte auch hier das Ergebnis der MP2-Rechnung durch eine CCSD(T)-Einzelpunktrechnung überprüft werden (Δ CCSD(T), Schritt iii).

Die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode besteht somit aus den Schritten:

- i Optimierung auf PBE+D-Niveau, Frequenzrechnung
- ii Δ MP2/cbs(3, 4)-Korrektur (5T)
- iii Δ CCSD(T)/TZVP-Korrektur (2T)

Bei der [MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Methode ist die Wahl des Clusters durch die Einbettung vorgegeben. Hier ist die Größe des Clusters prinzipiell frei wählbar. Um einen moderaten Rechenaufwand zu erhalten, werden für die Korrekturen im Rahmen der [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode (Schritte ii und iii) die beiden in Abbildung 6.1 dargestellten Clustermodelle (5T für Δ MP2 und 2T für Δ CCSD(T)) verwendet, die im Vergleich zu anderen Clustermodellen wesentliche Vorteile bieten:

- beide Clustermodelle sind unabhängig von der Zeolithtopologie,³

³ Es existiert nur ein Spezialfall in dem der 5T-Cluster nicht für die Berechnung der MP2-Korrektur geeignet ist. Wenn das Reaktionszentrum Teil eines 4T-Ringes ist, zeigen innerhalb des Ringes zwei Linkatome auf das gleiche T-Atom.

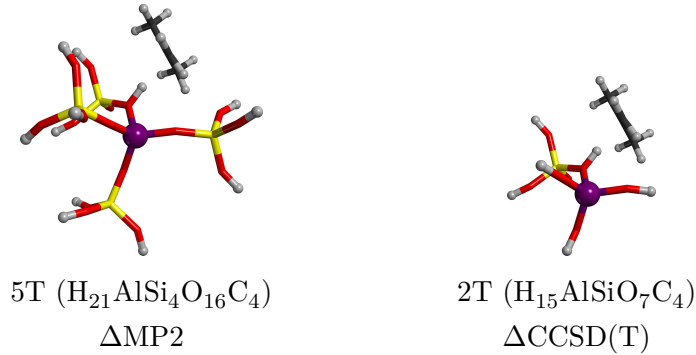


Abbildung 6.1: Verwendete Clustermodelle (am Beispiel des $Z^{-1}C_4^-$ (**2**)) für die Einzelpunktrechnungen im Rahmen der [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode, links: 5T für Δ MP2, rechts: 2T für Δ CCSD(T)

- das Ausschneiden des Clusters aus der periodischen Struktur kann scriptgesteuert⁴ erfolgen,
- der Rechenaufwand für einen 5T-Cluster (Δ MP2) bzw. 2T-Cluster (Δ CCSD(T)) ist moderat und
- der 5T-Cluster (Δ MP2) erlaubt eine Beschreibung aller vier kristallographisch möglichen Brønstedtzentren bei gegebener Position des Aluminiumatoms mit dem gleichen Clustermodell.

Die Definition der Δ MP2-Korrektur ist für beide Methoden nicht identisch. Für die [MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Methode ist Δ MP2 eine Korrektur des unzureichenden Basissatzes der MP2/TZVP(P)-Rechnung

$$\Delta\text{MP2}^{[\text{MP2:PBE}+\Delta\text{CCSD(T)}]} = \Delta E(\text{MP2}/\text{cbs}(3, 4)) - \Delta E(\text{MP2}/\text{TZVP(P)}), \quad (6.1)$$

während für die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode die PBE+D-Energie der Bezugspunkt ist

$$\Delta\text{MP2}^{[\text{PBE+D}+\Delta\text{MP2}+\Delta\text{CCSD(T)}]} = \Delta E(\text{MP2}/\text{cbs}(3, 4)) - \Delta E(\text{PBE+D}). \quad (6.2)$$

Im Rahmen der [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode entspricht die Δ MP2-Korrektur in erster Näherung dem SIC-Fehler von PBE+D.

⁴ Der Aufwand für den Nutzer der [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode zum Erstellen der benötigten Dateien wird somit drastisch reduziert.

6.3 Anwendung: Die Stabilität des tertiären Butylkations

6.3.1 Einleitung

Die Reaktion von Kohlenwasserstoffen in Zeolithen, wie beispielsweise die Isomerisierung von Butenen, sind industriell bedeutsame Reaktionen,[92] deren Reaktionsmechanismen meist nicht bekannt sind. Aufgrund der Komplexität dieser Systeme kann die Aufklärung von Reaktionsmechanismen nur in Kombination aus spektroskopischen Methoden (für das System H-FER+Isobuten[93, 94]) und der Anwendung der computerunterstützten, theoretischen Chemie erfolgen. Ein möglicher Reaktionsmechanismus nimmt an, dass Carbokationen (z.B. *tert*-Butylkation für die Butenisomerisierung) innerhalb der Zeolithpore gebildet werden. Der experimentelle Nachweis von Alkylcarbokationen ist aufgrund der kurzen Lebenszeit experimentell sehr schwierig.

Das *tert*-Butylkation ist ein mögliches Reaktionsprodukt eines Brønstedtzentrums des Zeolithen mit Isobuten gemäß:



Neben dem *tert*-Butylkation können bei dieser Reaktion ohne Veränderung des Kohlenstoffgerüsts folgende Nebenprodukte entstehen: der π -Komplex $\text{Z} \cdot {}^{\text{I}}\text{C}_4^-$ (**2**), das *tert*-Butoxid $\text{Z}-{}^{\text{t}}\text{C}_4$ (**3**) und das Isobutoxid $\text{Z}-{}^{\text{i}}\text{C}_4$ (**4**). Die Lebensdauer des *tert*-Butylkations (**1**) hängt von der kleinsten Barriere ab, die es von den anderen lokalen Minima (**2**, **3** und **4**) auf der C_4 -H-FER-PES separiert. Die Umwandlung des *tert*-Butylkations $\text{Z} \cdot {}^{\text{t}}\text{C}_4^+$ (**1**) in den π -Komplex $\text{Z} \cdot {}^{\text{I}}\text{C}_4^-$ (**2**) und die beiden Oberflächenalkoxide $\text{Z}-{}^{\text{t}}\text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z}-{}^{\text{i}}\text{C}_4$ (**4**) erfolgt über die Übergangsstrukturen $[\text{Z} \cdot {}^{\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z} \cdot {}^{\text{I}}\text{C}_4^-]^\ddagger$ (**5**), $[\text{Z} \cdot {}^{\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}-{}^{\text{t}}\text{C}_4]^\ddagger$ (**6**) und $[\text{Z} \cdot {}^{\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}-{}^{\text{i}}\text{C}_4]^\ddagger$ (**7**).

Die Untersuchung zur Stabilität des *tert*-Butylkations in der Pore von H-Ferrierit ist eine Fortsetzung der Arbeit von C. Tuma, der die Reaktion von Isobuten mit H-FER zunächst mit der PBE[19]- und anschließend mit der [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Methode [90] untersucht hat. In diesem Kapitel wird diese Methode mit der [PBE+D + $\Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}$]-Methode in Bezug auf Strukturparameter, Reaktionsenergien und benötigten Rechen- und Arbeitsaufwand verglichen. Die verwendeten Programme, Methoden sind im Anhang 5 (S. 111) aufgeführt.

6.3.2 Die Referenzmethode: [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$], [89]

Die Abbildung 6.2 zeigt für die [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Referenzmethode verwendeten Clustermodelle am Beispiel des *tert*-Butylkation $\text{Z} \cdot {}^{\text{t}}\text{C}_4^+$ (**1**): für die MP2-Rechnungen

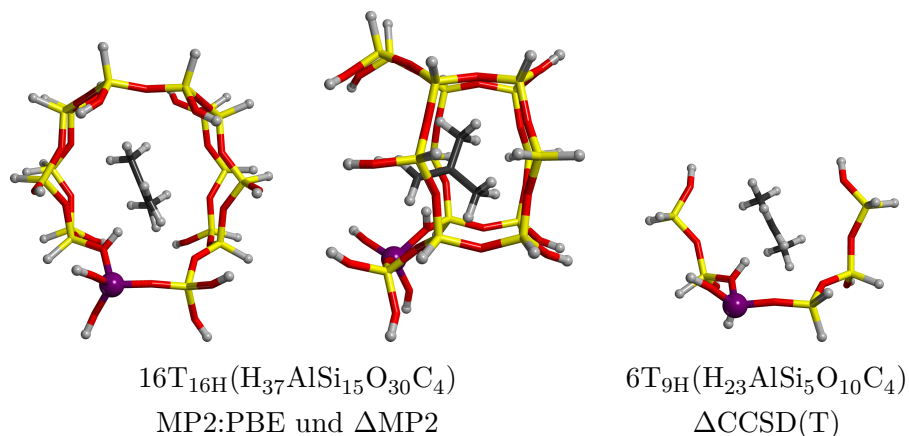


Abbildung 6.2: Verwendete Clustermodelle für die [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD}(\text{T})$]-Methode. Links: Vorder- und Seitenansicht des $16\text{T}_{16\text{H}}$ für MP2-Rechnungen (MP2:PBE-Optimierung und ΔMP2), rechts: $6\text{T}_{9\text{H}}$ für $\Delta\text{CCSD}(\text{T})$

Tabelle 6.2: Abstand zwischen dem zeolithischen Brønstedtzentrum und dem nächsten Kohlenstoffatom und Bindungslängen der C–C-Bindungen in den Intermediaten $\text{Z}^-\cdot^t\text{C}_4^+$ (**1**), $\text{Z}^-\cdot^i\text{C}_4^+$ (**2**), Z^-^tC_4 (**3**) und Z^-^iC_4 (**4**), sowie den Übergangsstrukturen $[\text{Z}^-\cdot^t\text{C}_4^+ / \text{Z}^-\cdot^i\text{C}_4^+]^\ddagger$ (**5**), $[\text{Z}^-\cdot^t\text{C}_4^+ / \text{Z}^-^t\text{C}_4]^\ddagger$ (**6**) und $[\text{Z}^-\cdot^t\text{C}_4^+ / \text{Z}^-^i\text{C}_4]^\ddagger$ (**7**), jeweils in pm, Methode zur Strukturbestimmung: MP2:PBE

Struktur- parameter	Intermediate ^a				Übergangsstrukturen		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$d(\text{C} - \text{O})$	290	292	161	151	285	261	219
$d(\text{C} - \text{C})$	145	135	151	152	140	145	140
	145	150	152	152	147	146	150
	145	150	152	153	147	146	150

^a Strukturen aus Ref. [90]

wird ein $16\text{T}_{16\text{H}}$ -Cluster⁵ verwendet. Die $\Delta\text{CCSD}(\text{T})$ -Rechnungen erfolgt mit dem $6\text{T}_{9\text{H}}$ -Cluster.

Wichtige Strukturmerkmale für die Intermediate und Übergangsstrukturen für die Umwandlung des *tert*-Butylkations (**1**) sind in Tabelle 6.2 gezeigt. Der jeweilige kürzeste Abstand zwischen einem Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffs und dem Brønstedtzentrum ist in schwach gebundenen Spezies (**2**: 290 pm und **1**: 292 pm) viel größer als in

⁵ $m\text{T}_{n\text{H}}$ bezeichnet einen *m*T-Cluster mit *n* Si–H-Terminierungen anstatt der üblichen SiO–H-Terminierung.

Tabelle 6.3: Beiträge zu Reaktionsenergien und -barrieren in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Bildung von $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**1**) aus den Intermediaten $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**2**), $\text{Z}-\text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z}-\text{C}_4$ (**4**) über die Übergangsstrukturen $[\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+]^\ddagger$ (**5**), $[\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}-\text{C}_4]^\ddagger$ (**6**) und $[\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}-\text{C}_4]^\ddagger$ (**7**), Methode zur Strukturbestimmung: MP2:PBE

Methode	Intermediate			Übergangsstrukturen		
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
PBE/pw	-24.5 ^a	11.7 ^a	-12.7 ^a	1.6	28.1	72.1
MP2:PBE, 16T _{16H}	-63.5	-52.3	-66.7	7.1	12.8	57.0
Δpm	2.8	3.2	-2.9	-1.8	4.3	-1.2
ΔMP2 , 16T _{16H}	-3.6 ^a	22.2 ^a	15.2 ^a	7.1	17.6	3.7
$\Delta\text{CCSD(T)}$, 6T _{9H}	4.1 ^a	3.2 ^a	3.7 ^a	1.4	-3.3	1.6
$[\text{MP2:PBE} + \Delta\text{CCSD(T)}]$	-60.1	-23.6	-50.7	13.8	31.5	61.1
ZPVE $[\text{PBE/pw(pbc)}]^\text{b}$	11.8	21.1	19.0	3.7	13.1	10.4
$H_{298} - E[\text{PBE}]^\text{c}$	8.6	12.4	15.1	-3.6	4.8	3.3

^a Werte aus Ref. [90]

^b Nullpunktsschwingungsenergie

^c Enthalpiebeiträge bei $T = 298 \text{ K}$

den kovalent gebundenen Spezies (**3**: 161 pm und **4**: 151 pm). Im Vergleich zur typischen Länge einer C–C-Einfachbindung sind in den Übergangsstrukturen die kürzesten C–C-Bindungslängen um 10 bis 14 pm verkürzt.

Die $[\text{MP2:PBE} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Reaktionsenergien für die Bildung von $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**1**) betragen 24 für (**2**), 51 für (**3**) und $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für (**4**). Der Unterschied zu den mittels der PBE-Methode bestimmten Energien beträgt $36 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Da sich alle Intermediate und Übergangsstrukturen innerhalb der H-FER-Pore befinden, ist die von Dispersionswechselwirkungen dominierte ‘periodic model correction’ (Δpm) betragsmäßig kleiner als $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies ist ein fundamentaler Unterschied zur Berechnung der Reaktionsenergien aus den leerem Zeolithen und Isobuten in der Gasphase. In diesem Falle besitzt Δpm einen wesentlichen Anteil an der Reaktionsenergie.[19]

Polare Strukturen werden durch das PBE-Dichtefunktional im Vergleich zu neutralen Strukturen überstabilisiert (SIC-Fehler von Dichtefunktionalen). Dadurch verringert sich die PBE-Energie des Butylkations (**1**) im Vergleich zum π -Komplex und den Oberflächenalkoxiden. Als Konsequenz ist die PBE-Energie von (**1**) sogar kleiner als die von $\text{Z}-\text{C}_4$ (**3**).

Die MP2/TZVP(P)-Rechnungen sind für Reaktionsenergien und Barrieren bezüglich

des Basissatzes nicht konvergiert. Die Extrapolation auf das Basissatzlimit verändert die Reaktionsenergie betragsmäßig um bis zu $22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ΔMP2). Der Vergleich mit aufwendigen CCSD(T)-Rechnungen ($\Delta\text{CCSD(T)}$) für einen kleinen Cluster ($6\text{T}_{9\text{H}}$) zeigt, dass die MP2-Methode sehr gut für die Berechnung von Reaktionsenergien geeignet ist, da sich beide Methoden im Rahmen der chemischen Genauigkeit nicht unterscheiden ($\Delta E < 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Reaktionsbarrieren

Die kleinste $[\text{MP2:PBE} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Barriere ($14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) entspricht dem Übergang von $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**1**) in $\text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^-$ (**2**), die Barrieren für die Umwandlungen in $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**4**) betragen 62 und $32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tab. 6.3). Die Unterschiede zwischen den PBE- und der $[\text{MP2:PBE} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Barrieren betragen zwischen $-3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**3**) und $11 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**2** und **4**). Die ΔMP2 -Korrektur ist für die Berechnung von Reaktionsbarrieren notwendig ($\text{max. } 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), die $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrektur hingegen ist in allen Fällen betragsmäßig kleiner als $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Lebensdauern des *tert*-Butylkations in H-Ferrierit

Die niedrigste Barriere, die Umwandlung des *tert*-Butylkations in den π -Komplex, bestimmt die Lebenszeit des *tert*-Butylkations in einer Pore des Zeolithen H-FER. Unter Anwendung der Theorie des aktivierten Komplexes[29] kann aus der zugehörigen Aktivierungsenthalpie⁶ die Halbwertszeit der Spezies unter Standardbedingungen berechnet werden.

Die geringe PBE-Barriere entspricht einer Halbwertszeit τ von $0.4 \mu\text{s}$. Durch die Anwendung der $[\text{MP2:PBE} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Methode erhöht sich die Barriere um fast eine Größenordnung, dies führt zu einer Erhöhung der Halbwertszeit auf $59 \mu\text{s}$. Für eine Detektion mittels Kernspinnresonanzspektroskopie (NMR) ist dies nicht ausreichend. Für einen Nachweis mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) ist die Halbwertszeit hingegen lang genug.

6.3.3 Die $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Methode

Ausgehend von den MP2:PBE-Strukturen wurden die Strukturen der vier Intermediate $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**1**), $\text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^-$ (**2**), $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**4**), sowie die Übergangsstrukturen $[\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^-]^\ddagger$ (**5**), $[\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4]^\ddagger$ (**6**) und $[\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4]^\ddagger$ (**7**) mit der PBE+D-Methode optimiert. Die wichtigsten Strukturparameter sind in Tabelle 6.4 gezeigt. Der

⁶ Die Aktivierungsenthalpie ergibt sich aus der Aktivierungsenergie, Nullpunktschwingungsenergie und den Enthalpiebeiträgen (jeweils PBE) für $T = 298 \text{ K}$.

Tabelle 6.4: Strukturparameter (C–C-Bindungslängen d und kürzester Abstand zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem Brønstedtzentrum in pm) in den Intermediaten $Z^{-\cdot}C_4^+$ **(1)**, $Z^{-I}C_4^=$ **(2)**, $Z^{-t}C_4$ **(3)** und $Z^{-i}C_4$ **(4)**, sowie den Übergangsstrukturen $[Z^{-\cdot}C_4^+ / Z^{-I}C_4^=]^{\dagger}$ **(5)**, $[Z^{-\cdot}C_4^+ / Z^{-t}C_4]^{\dagger}$ **(6)** und $[Z^{-\cdot}C_4^+ / Z^{-i}C_4]^{\dagger}$ **(7)**, Methode zur Strukturbestimmung: PBE+D

Struktur- parameter	Intermediate				Übergangsstrukturen		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$d(C - O)$	295.7	289.1	160.1	151.0	283.8	261.4	215.5
$d(C - C)$	142.9	135.2	151.4	152.1	141.0	145.7	141.8
	146.2	149.7	151.9	152.4	146.8	146.2	151.0
	146.7	150.0	152.4	153.3	147.3	146.4	151.1

Vergleich der PBE+D- mit den MP2:PBE-optimierten Strukturen (Tab. 6.2) zeigt, dass die PBE+D-Strukturen sehr gut mit den Referenzstrukturen übereinstimmen. In den Strukturen der kovalent gebunden Spezies beträgt der Unterschied in der C–O-Bindungslänge weniger als 1 pm, in den schwach gebunden Spezies 3 pm **(2)** und 5 pm **(1)**. Neben den Strukturen der Intermediate stimmen auch die Strukturparameter der mittels PBE+D-Methode bestimmten Übergangsstrukturen gut mit denen der MP2:PBE-Referenz überein. Die C–O-Bindungslängen unterscheiden sich um weniger als 3 pm.

Um beide Methoden miteinander vergleichen zu können, sind in Tabelle 6.5 die Beiträge zu den $[PBE+D + \Delta MP2 + \Delta CCSD(T)]$ -Energien und Barrieren sowohl für die mit MP2:PBE- als auch die mittels PBE+D-optimierten Strukturen angegeben.

Zunächst soll die $[PBE+D + \Delta MP2 + \Delta CCSD(T)]$ -Energie (Tab. 6.5) mit der Referenzenergie (Tab. 6.3) an der MP2:PBE-Struktur verglichen werden. Die $[PBE+D + \Delta MP2 + \Delta CCSD(T)]$ -Gesamtenergie unterscheidet sich wesentlich (bis $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) von der Referenzenergie. Bei der Verwendung des $16T_{16H}$ -Clusters⁷ verringert sich der Unterschied auf weniger als $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei Verwendung dieses Clusters stimmen beide Methoden in Bezug auf Umwandlungsenergien gut überein. Wie im späteren Verlauf dieses Kapitels⁸ gezeigt werden wird, ist der Unterschied zwischen den MP2-Rechnungen für die Clustermodelle *nicht* auf die Größe der Cluster sondern auf die Anzahl der verwendeten ‘frozen core’-Orbitale im Rahmen der MP2-Einzelpunktrechnungen zurückzuführen.

Der Unterschied zwischen den MP2:PBE- und den PBE+D-Strukturen resultiert in einer geringen Differenz von $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ der $[PBE+D + \Delta MP2 + \Delta CCSD(T)]$ -Ener-

⁷ Siehe $[MP2:PBE + \Delta CCSD(T)]$ -Methode (Kap. 6.1 (S. 58) und Abb. 6.2)

⁸Kap. 6.5.1 (S. 69)

Tabelle 6.5: Beiträge zu $[\text{PBE}+\text{D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Reaktionsenergien und Barrieren für die Bildung des *tert*-Butylkations $\text{Z}^-\cdot^{\text{t}}\text{C}_4^+$ (**1**) aus den Intermediaten $\text{Z}\cdot^{\text{I}}\text{C}_4^=$ (**2**), $\text{Z}-^{\text{t}}\text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z}-^{\text{i}}\text{C}_4$ (**4**) über die Übergangsstrukturen $[\text{Z}^-\cdot^{\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}\cdot^{\text{I}}\text{C}_4^=]^{\ddagger}$ (**5**), $[\text{Z}^-\cdot^{\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}-^{\text{t}}\text{C}_4]^{\ddagger}$ (**6**) und $[\text{Z}^-\cdot^{\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}-^{\text{i}}\text{C}_4]^{\ddagger}$ (**7**) in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Einzelpunktrechnungen an den mittels MP2:PBE- und PBE+D-optimierten Strukturen

Methode	Intermediate			Übergangsstrukturen		
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
MP2:PBE-Struktur						
PBE+D	-29.8	-14.2	-29.0	0.9	12.3	66.2
D	1.3	-17.0	-12.6	-0.2	-10.0	-2.8
$\Delta\text{MP2}^{\text{a}}$, 5T	-30.8	-24.6	-28.5	6.4	7.5	-8.2
$\Delta\text{CCSD}(\text{T})$, 2T	2.9	2.2	2.4	0.6	-3.9	0.4
<i>final estimate</i> ^b	-57.7	-36.6	-55.1	8.0	16.0	58.4
PBE+D-Struktur						
PBE+D	-26.8	-9.3	-26.3	13.1	25.1	78.8
D	7.2	-11.9	-8.8	15.7	5.8	10.8
$\Delta\text{MP2}^{\text{a}}$, 5T	-38.1	-31.6	-36.3	-1.5	-7.1	15.1
$\Delta\text{CCSD}(\text{T})$, 2T	6.2	4.0	3.2	2.2	-2.1	1.0
<i>final estimate</i> ^b	-58.7	-36.9	-59.4	13.8	15.9	64.7

^a Berechnung der ΔMP2 -Korrektur gemäß Gl. 6.2

^b *final estimate* = $[\text{PBE}+\text{D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Energie

gien. Für die Intermediate (Strukturen: **1**, **2**, **3** und **4**) unterscheidet sich auch die PBE+D-Energie um weniger als $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für Übergangsstrukturen (**5**, **6** und **7**) um $-12 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, dies wird jedoch durch die ΔMP2 - und die $\Delta\text{CCSD}(\text{T})$ -Korrektur kompensiert.

Für beide Hybridmethoden beträgt die kleinste Barriere $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, jedoch verringert sich die zweitkleinste Barriere von 32 auf $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tab. 6.3 und 6.5 unten) bei Verwendung der $[\text{PBE}+\text{D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Methode. Der kleinere Unterschied von $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zwischen den Barrieren (**5**) und (**6**) würde eine alternative Reaktionsroute ermöglichen, beeinflusst aber nicht die Stabilität des *tert*-Butylkations.

Tabelle 6.6: Adsorptionsenergien (Bildungsenergien) in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Reaktion des leeren H-Ferrierit mit Isobuten in der Gasphase und der Bildung der Intermediate $\text{Z}^{\cdot\cdot}\text{C}_4^-$ (**2**), $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**3**), $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**1**) und $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**4**)

Methode	$\text{Z}^{\cdot\cdot}\text{C}_4^-$ (2)	$\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (3)	$\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (1)	$\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (4)
MP2:PBE-Struktur				
PBE(Ecut: 30 Ry) + D	-90.4	-73.6	-62.1	-90.1
PBE(Ecut: 400 eV) + D	-87.9	-72.3	-58.1	-87.1
[MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$]	-77.2	-40.7	-17.0	-67.7
[PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$] ^a	-74.5	-42.3	-16.6	-67.3
PBE+D-Struktur				
PBE+D	-89.2	-71.7	-62.4	-88.8
[PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$] ^b	-75.9	-54.1	-17.2	-76.6

^a PBE(Ecut: 30 Ry)+D, 16T_{16H} für ΔMP2 , 6T_{9H} für $\Delta\text{CCSD(T)}$

^b PBE(Ecut: 400 eV)+D, 5T für ΔMP2 , 2T für $\Delta\text{CCSD(T)}$

6.3.4 Adsorptionsenergien

Die Tabelle 6.6 zeigt die Reaktionsenergie für die Reaktion von H-Ferrierit mit Isobuten unter Bildung der Intermediate $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**1**), $\text{Z}^{\cdot\cdot}\text{C}_4^-$ (**2**), $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**4**). Die PBE+D-Energien sind betragsmäßig größer als die [PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Energien. Die weitreichende Dispersionskorrektur für PBE korrigiert die fehlenden Dispersionswechselwirkungen, jedoch nicht den SIC-Fehler. Daher wird die Stabilität des *tert*-Butylkations in PBE+D ebenso wie in PBE deutlich überschätzt.

Bei Verwendung der [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Clustermodelle zur Berechnung der [PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Werte ergibt sich der vernachlässigbare Unterschied von weniger als $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dagegen ergibt sich bei Verwendung der Programme und Clustermodelle der [PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Methode ein Unterschied von bis zu $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der maßgebliche Anteil an dieser Energiedifferenz ist die ΔMP2 -Korrektur

Die Berechnung der PBE+D-Adsorptionsenergie und die PBE+D-Isomerisierungsenergien⁹ sind unabhängig von den verwendeten Parametern für die PBE-Rechnung und der Methode zur Strukturbestimmung (PBE+D und MP2:PBE).

⁹ Edukt und Produkt befinden sich innerhalb des Zeolithen

6.4 Benötigte Ressourcen

Das Ziel bei der Entwicklung der $[\text{PBE}+\text{D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Methode war es, den immensen Arbeitsaufwand der $[\text{MP2}:\text{PBE} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Methode bei vergleichbarer Genauigkeit deutlich zu reduzieren. Die folgende Übersicht beschreibt den benötigten Arbeits- und Rechenaufwand für die einzelnen Schritte der $[\text{MP2}:\text{PBE} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Methode:

PBE, ~ 100 Schritte, Strukturoptimierung Mit einem aktuellen Computer (32 CPU-Kerne) benötigt jeder SCF-Zyklus für eine H-FER-Einheitszelle weniger als 15 Minuten.

MP2:PBE, ~ 40 Schritte, Nachoptimierung Jeder Schritt besteht aus drei Rechnungen: PBE-Rechnungen für das gesamte System und den isolierten Cluster sowie eine MP2-Rechnung (Energie und Gradienten) für den Cluster. Bei der gewählten Größe des Cluster ($16\text{T}_{16\text{H}}$) entspricht die Rechenzeit für einen MP2-Schritt etwa der für eine PBE-Einzelpunktrechnung für das gesamte System.

‘periodic model correction’ Δpm Dies ist für den Anwender der mit Abstand zeitaufwendigste Schritt, da für jede Struktur 17 Clustermodelle generiert werden müssen, für die jeweils die PBE- und MP2-Energien zu bestimmen sind. Anschließend erfolgt ein Fit der $C_6(i, j)$ -Parameter für jede Struktur und die Extrapolation auf das periodische Limit.

ΔMP2 Für die ΔMP2 -Korrektur sind MP2-Einzelpunktrechnungen mit dem cc-pVTZ und cc-pVQZ-Basissatz und die Counterpoise-Korrektur mit dem $16\text{T}_{16\text{H}}$ -Cluster erforderlich. Die Berechnung der ΔMP2 -Korrektur (8 Einzelrechnungen) benötigt etwa 24 Stunden auf 32 CPU-Kerne.

$\Delta\text{CCSD}(\text{T})$ $\Delta\text{CCSD}(\text{T})$ -Rechnungen für einen $6\text{T}_{9\text{H}}$ -Cluster gehören zu den aufwendigsten Rechnungen, die derzeit möglich sind. Der Bedarf an Speicherplatz und Rechenzeit ist viel größer als für alle anderen, hier verwendeten Rechnungen.

Für die Berechnung der $[\text{PBE}+\text{D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Methode sind folgende Schritte notwendig:

PBE+D, ~ 100 Schritte, Strukturoptimierung Die benötigten Ressourcen für die Berechnung der Dispersionskorrektur unter periodischen Randbedingungen ist im Vergleich zu einer gewöhnlichen PBE-Rechnung vernachlässigbar klein ($\tau < 5\text{ s}$, 1 CPU-Kern).

Tabelle 6.7: Zeitbedarf für die Berechnung der $[\text{PBE}+\text{D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Energie am Beispiel des $\text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^-$ (**2**), skaliert auf einen CPU-Kern

Schritt	benötigte CPU-Zeit τ in min
PBE+D	33033, 77 SCF-Zyklen
ΔMP2	6848
$\Delta\text{CCSD}(\text{T})$	3763

ΔMP2 Für die ΔMP2 -Korrektur sind MP2-Einzelpunktrechnungen mit dem cc-pVTZ und cc-pVQZ-Basissatz und die Counterpoise-Korrektur mit dem kleinen 5T-Cluster erforderlich. Diese Rechnungen benötigen weniger als 4 Stunden auf 32 CPU-Kernen.

$\Delta\text{CCSD}(\text{T})$ Die Verwendung des 2T-Cluster verringert den Bedarf an Computerressourcen für die Berechnung der $\Delta\text{CCSD}(\text{T})$ -Korrektur deutlich und ist mit aktueller Hardware möglich. Die $\Delta\text{CCSD}(\text{T})$ -Korrektur benötigt für den kleinen 2T-Cluster auf einem aktuellen Computer mit 12 CPU-Kernen und ausreichend Hauptspeicher etwa 6 Stunden.

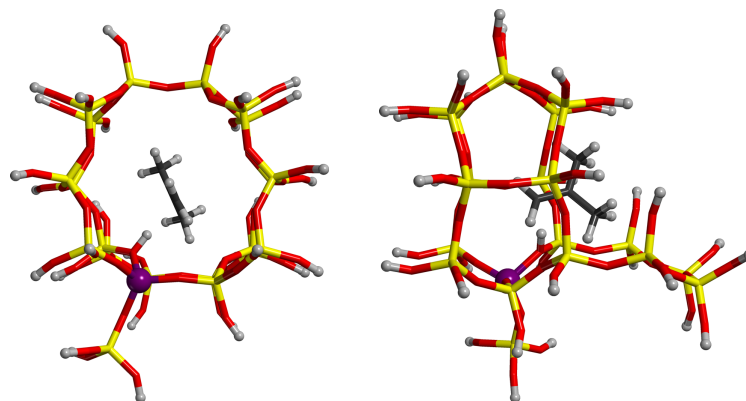
Bei der Verwendung der $[\text{PBE}+\text{D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Methode ist der aufwendigste Schritt der $[\text{MP2}:\text{PBE} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Methode nicht erforderlich. Zusätzlich wurde der Rechenaufwand für jeden anderen Schritt¹⁰ signifikant reduziert. Gleichzeitig werden Clustermodelle verwendet, die unabhängig von der Topologie des Zeolithen ist. Der typische Zeitbedarf für eine komplette $[\text{PBE}+\text{D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Strukturoptimierung ist in Tabelle 6.7 gezeigt.

6.5 Fehlerabschätzung

6.5.1 Die ΔMP2 -Korrektur

Die ΔMP2 -Korrektur trägt maßgeblich zu den bestimmten Reaktionsenergien und Barrieren bei. In diesem Kapitel soll überprüft werden, ob die MP2-Rechnungen bezüglich Basissatz und Clustergröße konvergiert sind. Als Referenz wird der größere 21T-Cluster (Abb. 6.3) verwendet, der deutlich mehr Wechselwirkungen zwischen dem Zeolithgerüst und dem Kohlenwasserstoff beschreibt. An der MP2:PBE-Struktur werden für den Cluster jeweils MP2-Einzelpunktrechnungen (Basissatz: TZVP-Basissatz und der cbs(3, 4)-Extrapolation) mit und ohne Counterpoise-Korrektur durchgeführt.

¹⁰ Strukturoptimierung, ΔMP2 - und $\Delta\text{CCSD}(\text{T})$ -Korrektur

21T ($\text{H}_{41}\text{AlSi}_{20}\text{O}_{58}\text{C}_4$)Abbildung 6.3: Vorder- und Seitenansicht des 21T-Clusters ($\text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4^-$ (**2**)), der für die Überprüfung der ΔMP2 -Korrektur verwendet wurdeTabelle 6.8: Beiträge der ΔMP2 -Korrektur zu Reaktionsenergien und Barrieren in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Umwandlung von $\text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4^+$ (**1**) in $\text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4^-$ (**2**), $\text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4$ (**4**) über die Übergangsstrukturen $[\text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4^+ / \text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4^-]^\ddagger$ (**5**), $[\text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4^+ / \text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4]^\ddagger$ (**6**) und $[\text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4^+ / \text{Z} \cdot \text{I} \text{C}_4]^\ddagger$ (**7**) in Abhängigkeit der Clustergröße mit und ohne BSSE-Korrektur, Methode zur Strukturbestimmung: MP2:PBE

Basissatz	Intermediate			Übergangsstrukturen		
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
5T						
TZVP	−34.2	−38.3	−46.1	6.4	4.5	−7.9
TZVP, BSSE	−32.0	6.4	−7.5	1.3	−7.7	−18.2
cbs(3, 4)	−30.5	−27.5	−31.1	5.8	6.7	−9.2
cbs(3, 4), BSSE	−30.8	−24.6	−28.5	6.4	7.5	−8.2
21T						
TZVP	−28.6	−32.2	−41.4	4.7	1.6	−9.3
TZVP, BSSE	−26.3	8.1	−6.9	0.9	−11.6	−17.9
cbs(3, 4)	−31.1	−27.0	−30.9	2.5	4.7	−14.7
cbs(3, 4), BSSE	−31.9	−25.1	−29.1	2.5	5.1	−14.3

Der TZVP-Basissatz ist für die Berechnung der ΔMP2 -Korrektur nicht ausreichend, der Unterschied zum Basissatzlimit beträgt bis zu $31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (5T, BSSE) und ändert sich auch mit steigender Clustergröße nicht (maximal $33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 21T, BSSE).

Tabelle 6.9: MP2-Reaktionsenergien und Barrieren in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Umwandlung von $\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4^+$ (**1**) in $\text{Z}^{-\text{I}}\text{C}_4^-$ (**2**), $\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z}^{-\text{I}}\text{C}_4$ (**4**) über die Übergangsstrukturen $[\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\text{I}}\text{C}_4^-]^\ddagger$ (**5**), $[\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4]^\ddagger$ (**6**) und $[\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\text{I}}\text{C}_4]^\ddagger$ (**7**) in Abhängigkeit der ‘frozen core’-Orbitale für Silicium und Aluminium (mit und ohne BSSE-Korrektur) für den 5T-Cluster, Methode zur Strukturbestimmung: MP2:PBE

Basissatz	Intermediate			Übergangsstrukturen		
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
ohne Counterpoisekorrektur						
cbs(3, 4), [1s, 2s, 2p]	−30.0	−28.6	−33.9	5.2	5.3	−13.1
cbs(3, 4), [1s, 2s]	−30.5	−27.5	−31.1	5.8	6.7	−9.2
cbs(3, 4) _{CV}	−29.8	−24.6	−29.3	5.8	8.2	−8.1
cbs(3, 4), [1s, 2s, 2p], 16T _{16H}	−30.7	−25.7	−32.8	16.1	19.6	−2.3
mit Counterpoisekorrektur						
cbs(3, 4), [1s, 2s, 2p]	−31.4	−16.0	−23.6	7.1	10.3	−9.8
cbs(3, 4), [1s, 2s]	−30.8	−24.6	−28.5	6.4	7.5	−8.2
cbs(3, 4) _{CV}	−30.2	−19.2	−27.1	6.4	8.9	−7.3
cbs(3, 4), [1s, 2s, 2p], 16T _{16H}	−33.8	−17.4	−26.4	17.1	22.1	−1.5

Der Unterschied für die ΔMP2 -Korrektur¹¹ zwischen 5T- und 21T-Cluster ist für die Reaktionsenergien kleiner als $1.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für die Barrieren betragsmäßig kleiner als $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tab. 6.8).

Die Beiträge der Counterpoise-Korrektur zur Reaktionsenergie bei Verwendung der cbs(3, 4)-Basissatzextrapolation¹² sind betragsmäßig kleiner als $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (5T und 21T). Dieser Wert ist jedoch abhängig von der Anzahl der ‘frozen core’-Orbitale für die Silizium- und Aluminiumatome. Bei der Anwendung der im Rahmen der [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Methode von C. Tuma verwendeten ‘frozen core’-Orbitale¹³ erhöht sich der Beitrag der Counterpoise-Korrektur zu ΔMP2 betragsmäßig auf bis zu $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Um den Unterschied aufzuklären wurden eine cbs(3, 4)_{CV}-Basissatzextrapolation¹⁴ unter Verwendung des 5T-Clusters durchgeführt (Tab. 6.9). Der Beitrag der Counterpoise-Korrektur zur Reaktionsenergie (MP2/cbs(3, 4)_{CV}) beträgt bis zu $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der

¹¹ In Übereinstimmung mit Referenz [90] unterscheiden sich die MP2- und PBE+D-Energien für die unterschiedlichen Clustermodelle (5T, 21T) und für das periodische Limit (∞) um bis zu $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tab. 6.3, 6.5 und 6.8).

¹² ‘frozen core’-Orbitale : O und C: 1s, Al und Si: [1s, 2s], TURBOMOLE -Standardeinstellung

¹³ ‘frozen core’-Orbitale : O und C: 1s, Al und Si: [1s, 2s, 2p_{x,y,z}]

¹⁴ Bei cc-pwCVxZ-Basissätzen ($x = T, Q$) ist die Verwendung ‘frozen core’-Näherung nicht notwendig.

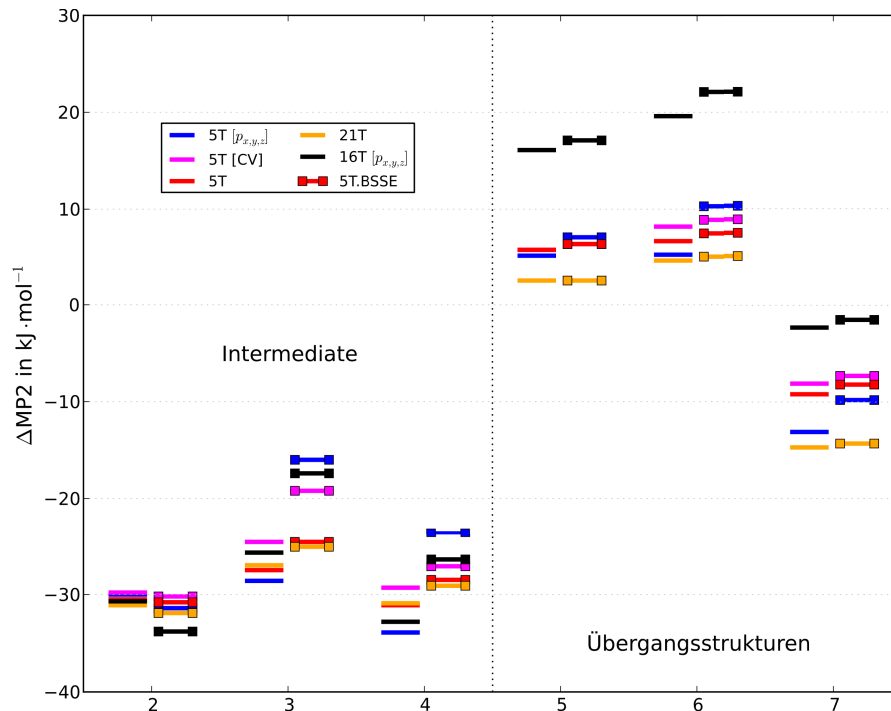


Abbildung 6.4: Beiträge der ΔMP2 -Korrektur zu den Reaktionsenergien und Barrieren der Umwandlung von $\text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^+$ (**1**) in die Intermediate $\text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^=$ (**2**), $\text{Z}-^{\cdot}\text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z}-^{\cdot}\text{C}_4$ (**4**) über die Übergangsstrukturen $[\text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^=]^{\ddagger}$ (**5**), $[\text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}-^{\cdot}\text{C}_4]^{\ddagger}$ (**6**) und $[\text{Z}^{\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}-^{\cdot}\text{C}_4]^{\ddagger}$ (**7**) in Abhängigkeit der verwendeten Clustergröße (5T, 16T und 21T), der ‘frozen core’-Orbitale für Silicium und mit [quadratische Symbole] und ohne [keine Symbole] Berücksichtigung des BSSE.

maximale Unterschied der beiden $\text{MP2}/\text{cbs}(3, 4)$ -Methoden zur $\text{MP2}/\text{cbs}(3, 4)_{\text{CV}}$ -Referenzmethode ist jeweils kleiner als $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für die Intermediate stimmen die $\text{MP2}/\text{cbs}(3, 4)$ -Korrekturen im Rahmen von $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ überein. Bei Verwendung der BSSE-Korrektur erhöht sich dieser Wert auf 13 bis $17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ursache dafür ist wahrscheinlich die heterolytische Spaltung der C–O-Bindung für die Definition der Ghostatome innerhalb der beiden Oxide.

Die Abbildung 6.4 fasst die Ergebnisse für unterschiedliche Clustergrößen zusammen. Dabei ist offensichtlich, dass bei der Verwendung des $16\text{T}_{16\text{H}}$ -Clusters, insbesondere für Übergangsstrukturen, deutliche Unterschiede von bis zu $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die ΔMP2 -Korrektur erhalten werden. Dadurch verschiebt sich die $[\text{MP2}:\text{PBE} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Referenzenergie. Dies erklärt die deutlichen Energieunterschiede beim Vergleich der $[\text{MP2}:\text{PBE} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ - mit der $[\text{PBE}+\text{D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD}(\text{T})]$ -Methode.

Tabelle 6.10: $\Delta\text{CCSD(T)}/\text{TZVP}$ -Korrektur in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für Energien und Barrieren für die Umwandlung von $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**1**) in $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**2**), $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**3**) und $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4$ (**4**) über die Übergangsstrukturen $[\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+]^\ddagger$ (**5**), $[\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4]^\ddagger$ (**6**) und $[\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4]^\ddagger$ (**7**) in Abhängigkeit der Clustergröße. Methode zur Strukturbestimmung: MP2:PBE

Cluster	Intermediate			Übergangsstrukturen		
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
2T	-4.1	-3.2	-3.7	1.4	-3.3	1.6
6T _{9H}	-2.9	-2.2	-2.4	0.6	-3.9	0.4

6.5.2 Die $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrektur

Der Rechenbedarf der CCSD(T)-Methode nimmt mit steigender Systemgröße¹⁵ exponentiell zu.¹⁶ Bereits die Verwendung des Triple- ζ -Basissatzes mit dem 2T-Cluster (Minimalcluster) erfordert erheblich Computerressourcen (Tab. 6.7), dabei ist die $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrektur für alle in diesem Kapitel untersuchten Intermediate und Übergangsstrukturen kleiner als die chemische Genauigkeit ($\Delta E < 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Bereits die $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrekturen für die 2T-Cluster stimmen mit denen für den 6T_{9H}-Cluster qualitativ und quantitativ überein ($\Delta E < 1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ursache ist, dass die Differenz aus CCSD(T)- und MP2-Ergebnissen schneller mit der Systemgröße konvergiert als die einzelnen Rechnungen.

6.6 Zusammenfassung

Am Beispiel der Reaktion des Isobutens mit dem Zeolith H-Ferrierit wurde die PBE+D-Methode angewendet, als Referenzmethode dient [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$]. Die interatomaren Abstände der mittels PBE+D und MP2:PBE optimierten Strukturen unterscheiden sich für Intermediate und Übergangsstrukturen um weniger als 5 pm.¹⁷ Die PBE+D-Methode ist als Methode zur Strukturoptimierung gut geeignet, jedoch unterscheidet sich das bestimmte Energieprofil deutlich von der Referenz (Abb. 6.5). Die berechneten Adsorptionsenergien sind deutlich zu groß ($\Delta E > 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und die Stabilität des *tert*-Butylkations $\text{Z}^{-\cdot}\text{C}_4^+$ (**1**) wird deutlich überschätzt.

Zur Bestimmung von genauen Reaktionsenergien wurde die [PBE+D + ΔMP2 +

¹⁵ Größe des Clusters, Basissatz

¹⁶ Kap. 2.2.3 (S. 7)

¹⁷ Es handelt sich hierbei nicht um Bindungslängen, sondern um Abstände in der Größenordnung von 280 pm zwischen ausgewählten Atomen von schwach gebundenen Komplexen.

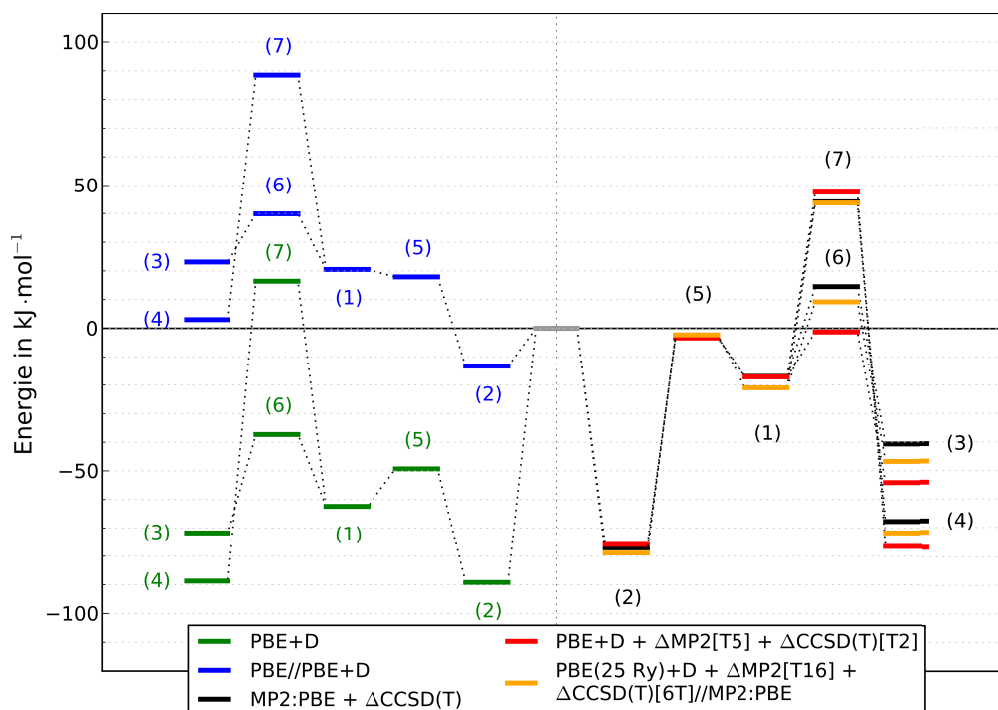


Abbildung 6.5: Energieprofil für die Reaktion von Isobuten in der Gasphase mit H-Ferrierit, links: PBE//PBE+D und PBE+D, rechts: [PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$] unter Verwendung der Cluster aus beiden Hybridmethoden, sowie die Referenzmethode [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$]. Intermediate: $\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4^+$ (1), $\text{Z}^{-\text{i}}\text{C}_4^-$ (2), $\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4$ (3) und $\text{Z}^{-\text{i}}\text{C}_4$ (4). Übergangsstrukturen: $[\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\text{i}}\text{C}_4^-]^\ddagger$ (5), $[\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4]^\ddagger$ (6) und $[\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{-\text{i}}\text{C}_4]^\ddagger$ (7)

$\Delta\text{CCSD(T)}$]-Methode entwickelt. Der verbleibende Unterschied für Reaktionsenergien zwischen der PBE+D- und [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Methode wird durch die Berechnung von ΔMP2 - und $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrekturen auf chemische Genauigkeit verringert.

Durch Verkleinerung der verwendeten Cluster, Veränderung der Anzahl der ‘frozen core’-Orbitale (ΔMP2 -Korrektur) und die Verwendung unterschiedlicher Parameter für die PBE-Rechnungen unter periodischen Randbedingungen verändert sich das [PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Energieprofil. Die Ursachen dieser Verschiebung liegen in der Berechnung der ΔMP2 -Energie (‘frozen core’-Orbitale) für die Oberflächenalkoxide $\text{Z}^{-\text{i}}\text{C}_4$ (4) und $\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4$ (3). Der Fehler der [PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Methode ($10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) beträgt somit dem Fehler der [MP2:PBE + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Rechnung.[89]

Da die Unterschiede zwischen den mittels PBE+D- und MP2:PBE-Methode bestimm-

ten Strukturen sehr gering sind, ist nicht zu erwarten, dass eine Optimierung auf der MP2:PBE+D-PES dieses Ergebnis wesentlich ändert. Eine Strukturoptimierung mit der Hybridmethode¹⁸ ist somit nur im Einzelfall¹⁹ erforderlich.

¹⁸ Eine solche Rechnung erfordert mehr Computerressourcen und eine obligatorische Überprüfung der Konvergenz der Reaktionsenergien mit der verwendeten Clustergröße.

¹⁹ Einen Anhaltspunkt dafür liefert der Vergleich der MP2/TZVP- und PBE/QZVP2+D-Gradienten für einen kleinen Cluster (beispielsweise 5T).

Kapitel **7**

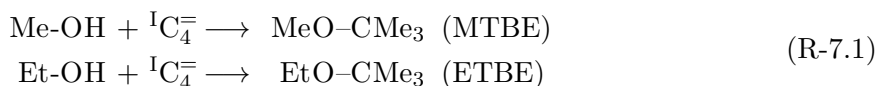
Die Reaktionen von Buten mit dem
Zeolith Ferrierit

7.1 Einleitung

In diesem Kapitel sollen die Reaktionen von C_4 -Kohlenwasserstoffen mit dem Zeolith H-Ferrierit untersucht werden. Zeolithe sind mikroporöse, kristalline Aluminosilikate, die aus AlO_4 - und SiO_4 -Einheiten aufgebaut sind. Die eckenverknüpften TO_4 -Tetraedern ($T = Si, Al$) bilden ein geordnetes dreidimensionales Gerüst aus Kanälen und Poren,[39] die die Hauptanwendungsgebiete von Zeolithen als Ionenaustauscher und heterogene Katalysatoren bedingen.[39] Die Kompensation der unterschiedlichen Kernladung von Aluminium und Silizium erfolgt durch Einlagerung von ein- oder mehrwertigen Kationen, so dass eine ladungsneutrale Einheitszelle entsteht. In einem sauren Zeolithen erfolgt die Ladungskompensation durch das Proton H_z , das an ein dem Aluminium benachbarten Sauerstoffatom (O_z) gebunden ist. Die Bindung an ein anderes Sauerstoffatom ist thermodynamisch deutlich benachteiligt. Aufgrund der so entstandenen Brønstedtacidität wird O_z auch als Brønstedtzentrum bezeichnet.

Butene sind wichtige Grundchemikalien in der organische Chemie, die als Nebenprodukt bei Raffinerie- und Crackprozessen anfallen. Die industriell wichtigsten Anwendungsgebiete der Butene sind Alkylierungen, Polymerisierungen und die Bildung von Zwischenprodukten für weitere industrielle Prozesse, beispielsweise die Hydratation zu Alkoholen und Hydroformylierung zu Aldehyden.[95]

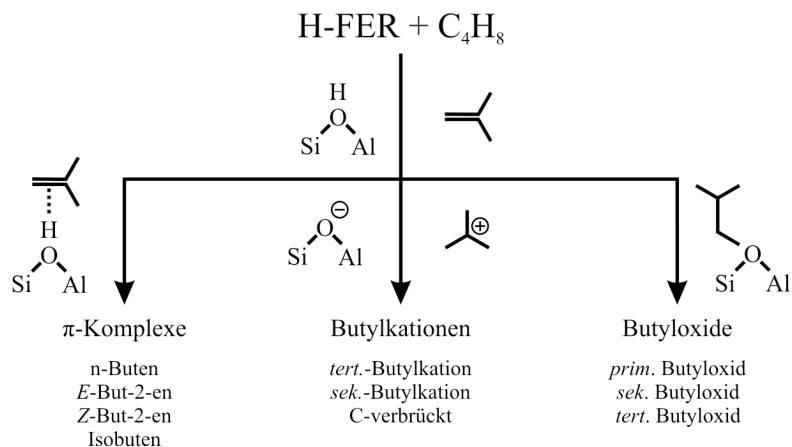
Isobuten wird industriell für die Synthese der Kraftstoffbeimischungen Methyl-tert-butylether (MTBE) und Ethyl-tert-butylether (ETBE) verwendet.[95] Die verkürzten Reaktionsgleichungen für die beiden Prozesse, die in saurem Medium durchgeführt werden, lauten:



Die Abb. 7.1 zeigt mögliche Reaktionsprodukte der Reaktion eines ungesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffs mit einem sauren Zeolithen: π -Komplexe, Butylkationen, Oberflächenalkoxide¹. Die π -Komplexe sind durch die attraktive Wechselwirkung zwischen dem sauren, zeolithischen Proton (H_z) und der $C=C$ -Doppelbindung charakterisiert. Butylkationen entstehen durch einen Übergang von H_z auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff. Ein Oberflächenalkoxid ist formal das Reaktionsprodukt eines Butylkations mit dem negativ geladenen Zeolithgerüst unter Ausbildung einer $C-O_z$ -Bindung.

Die vollständige Untersuchung einer $C_n^=$ -Zeolith-PES mit der [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode ist wegen der vielen Freiheitsgrade eines solchen Systems nicht

¹ Gemäß der Nomenklatur der organischen Chemie handelt es sich in diesem Fall um Alkoholate.

Abbildung 7.1: H-FER + C₄: Reaktionspfade

möglich. Die Komplexität der PES kann durch Anwendung folgender Randbedingungen deutlich eingeschränkt werden:

- Strukturtyp des Zeolithen (H-FER),
- Zellparameter der Einheitszelle (Tab. 7.1),
- Aluminiumanteil² (Al:Si = 1:71),
- Aluminiumdistribution³ und
- Position des Aluminiumatoms (T₂).

Im folgenden werden die gefundenen Strukturen auf der C₄-H-FER-PES zunächst gemäß der gebildeten Stoffklassen diskutiert. Der Bezugspunkt innerhalb einer Stoffklassen (z. B. Butylkationen) ist das jeweilig stabilste Isomer (z. B. *tert*-Butylkation). Abschließend erfolgt die Diskussion der gesamten PES.

7.2 Methoden und Modelle

Für dieses Kapitel wird ausschließlich, die im vorangegangenen Kapitel⁴ vorgestellte [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode unter Verwendung der 5T- (Δ MP2) und 2T-Cluster verwendet (Δ CCSD(T)). Die genauen Parameter sind im Anhang 5 gezeigt.

² Um einen veränderlichen Aluminiumanteil zu beschreiben, müssten formal mehrere PES parallel zueinander untersucht werden.

³ Relative Lage der Aluminiumatome zueinander bei mehr als zwei Aluminiumatomen pro Einheitszelle.

⁴ Kap. 6 (S. 57)

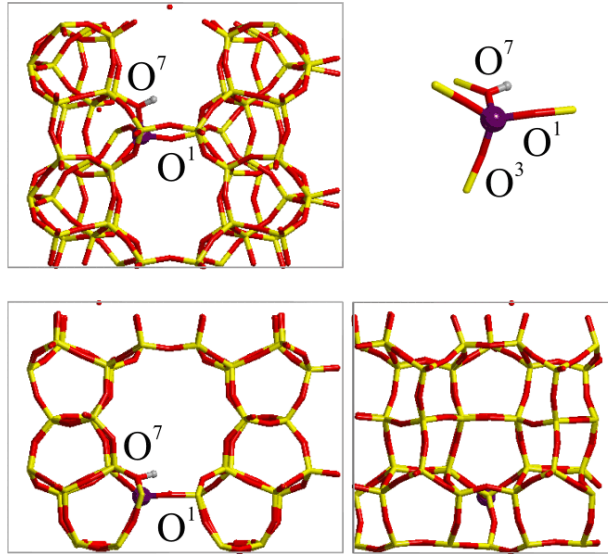


Abbildung 7.2: H-FER-Einheitszelle in (100), (010) und (001)-Richtung, Brønstedt-position O⁷, Nummerierung der Sauerstoffpositionen gemäß Referenz [96]

Tabelle 7.1: Zellparameter für H-Ferrierit

Methode	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	<i>Ref.</i>
exp. ^a	191.6	141.3	74.9	90°	90°	90°	[96]
PBE ^b	189.7	142.6	75.1	90°	90°	90°	[19]

7.3 H-FER: Der unbeladene Zeolith

Der Zeolith Ferrierit (FER), benannt nach seinem Entdecker, dem kanadischen Geologen und Mineralogen W. F. Ferrier, wird industriell für die heterogen katalysierte Umwandlung von But-1-en in Isobuten, einer wichtigen Grundchemikalie der Petrochemie, verwendet.[97] Der Zeolith [98] besitzt die Summenformel $M_6(\text{Si}_{36-x}\text{Al}_x)\text{O}_{72}$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+$ oder $M_2 = \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$). [98] Er existiert in einer natürlichen Form, die Synthese im Labor kann gemäß Referenz [99] erfolgen.

Die FER-Struktur besteht aus einem Netzwerk von zweidimensionalen Kanälen.[96] Der erste Kanal besteht aus T8^R-Ringen⁵, die in kristallographischer (010)-Richtung verlaufen, der zweite aus T10^R-Ringen (in (100)-Richtung). Beide Kanäle treffen senkrecht aufeinander und bilden eine Pore. Das restliche Gerüst wird aus T5^R- und T6^R-Ringen

⁵ Im folgenden wird eine Struktur, die aus n Tetraedern aufgebaut ist, als nT (in Ringform als Tn^R) bezeichnet.

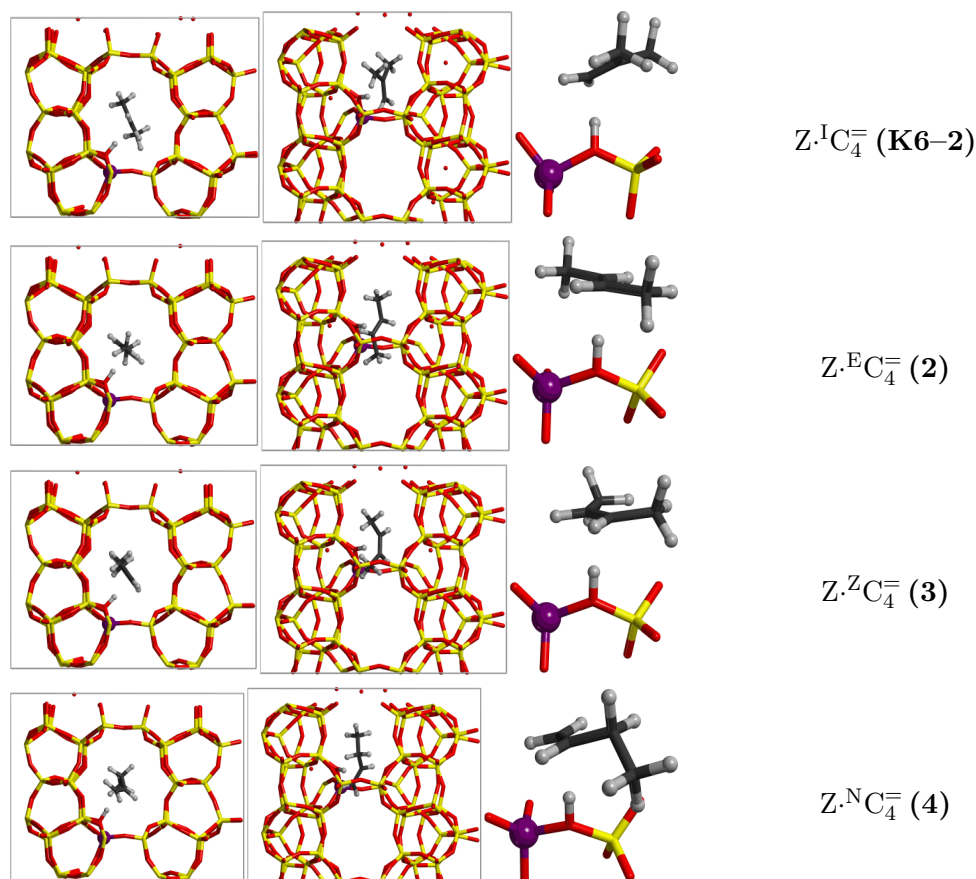
Tabelle 7.2: Unbeladener H-FER (**1**): Strukturparameter (Bindungslängen d in pm, Bindungswinkel in $^\circ$) und Energie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in Abhängigkeit der Position des Brønstedtzentrums relativ zur Position O^7

H-FER (1)	O^7	O^3	O^1
Strukturparameter			
$d(\text{O}_z - \text{H}_z)$	97.9	98.1	98.7
$d(\text{O}_z - \text{Al})$	192.3	192.8	191.6
$d(\text{O}_z - \text{Si})$	170.4	170.6	169.9
$\angle(\text{Al} - \text{O}_z - \text{Si})$	130.6	138.2	151.0
Methode			
PBE+D	0.0	10.3	31.6
D	0.0	-0.4	2.6
ΔMP2 , 5T	0.0	1.9	0.8
$\Delta\text{CCSD(T)}$, 2T	0.0	-0.4	-0.3
<i>final estimate</i>	0.0	11.8	32.1

gebildet (Abb. 7.2). Die 36 verschiedenen T-Zentren verteilen sich auf vier symmetrie-inequivalente Positionen ($\text{T}_1 - \text{T}_4$). Direkt an der Kreuzung zwischen dem T_{10}^{R} - und dem T_8^{R} -Ring liegt die T_2 -Position. Alle an ein T_2 -Aluminiumatom gebundenen Sauerstoffatome sind für im Zeolithen adsorbierte Kohlenwasserstoffe zugänglich. Die Abb. 7.2 zeigt die drei symmetrieinequivalenten Brønstedtzentren an T_2 und deren Nummerierungen gemäß Referenz [96].

Unabhängig vom Brønstedtzentrum beträgt die $\text{H}_z - \text{O}_z$ -Bindungslänge 98 ± 1 pm. Der Abstand des Brønstedt-Sauerstoffatoms (O_z) zu den benachbarten T-Zentren beträgt 170 ± 1 pm ($\text{T}=\text{Si}$) und 193 ± 1 pm ($\text{T}=\text{Al}$). Der $\angle(\text{Al} - \text{O}_z - \text{Si})$ -Bindungswinkel nimmt Werte zwischen 131° und 151° an (Tab. 7.2).

Die thermodynamisch stabilste Position für das Brønstedtzentrum ist O^7 (Tab. 7.2), gefolgt von O^3 ($\Delta E = 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und O^1 ($32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die energetische Abfolge korreliert mit der Länge der $\text{H}_z - \text{O}_z$ -Bindung und der Größe des $\angle(\text{Al} - \text{O}_z - \text{Si})$ -Bindungswinkel. Sowohl die weitreichende Dispersionskorrektur (D), als auch die ΔMP2 - und die $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrektur sind betragsmäßig kleiner als $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Da die Korrekturen ein unterschiedliches Vorzeichen besitzen, ist der Unterschied zwischen der PBE+D- und der $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Energie kleiner als $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Abbildung 7.3: PBE+D-Strukturen der π -Komplexe in H-FER.

7.4 Adsorption der C₄-Alkene (π -Komplexe)

In der H-FER-Pore können die vier C₄-Alkene (Isobuten: $Z \cdot I C_4^-$ (**K6-2**), (E)-But-2-en: $Z \cdot E C_4^-$ (**2**), (Z)-But-2-en: $Z \cdot Z C_4^-$ (**3**) und But-1-en: $Z \cdot N C_4^-$ (**4**)) in Form von π -Komplexen adsorbiert werden. Zum Vergleich wurden auch die PBE+D-Energieunterschiede für die C₄-Alkene in der aluminiumfreien Form des Zeolithen (FER) bestimmt. Die optimierten Strukturen der vier C₄-Kohlenwasserstoffe in H-FER an der Brønstedtposition O⁷ sind in Abb. 7.3 gezeigt.

Die Wechselwirkung zwischen dem Zeolith und dem Kohlenwasserstoff hat quasi keinen Einfluss auf die Struktur der Kohlenwasserstoffe. Die Strukturparameter sind im Vergleich zur Gasphase nahezu unverändert, der Unterschied in der C=C-Bindungslänge beträgt weniger als 0.2 pm (Tab. 5.1 und 7.3).

Aufgrund der Wechselwirkung zwischen H₂ und der C=C-Doppelbindung sind so-

Tabelle 7.3: Strukturparameter (Bindungslängen d in pm, Winkel in $^\circ$) der C₄-Alkene in FER und H-FER in Abhängigkeit der Position des Brønstedtzentrums

Struktur- parameter	Z ^I C ₄ ⁼ (K6–2)	Z ^E C ₄ ⁼ (2)	Z ^Z C ₄ ⁼ (3)	Z ^N C ₄ ⁼ (4)
FER				
$d(\text{C}_a = \text{C}_b)$	134.1	133.9	134.1	133.7
H-FER, O ⁷				
$d(\text{H}_Z - \text{O}_Z)$	102.4	102.7	102.6	101.9
$d(\text{C}_a = \text{C}_b)$	135.2	134.9	135.1	134.6
$d(\text{H}_Z \cdots \text{C}_a)$	187.0	195.1	197.3	196.1
$d(\text{H}_Z \cdots \text{C}_b)$	233.7	207.5	203.8	218.1
$d(\text{O}_z - \text{Al})$	190.3	190.5	189.8	190.7
$d(\text{O}_z - \text{Si})$	168.6	168.6	168.5	168.8
$\angle(\text{Al}-\text{O}_z-\text{Si})$	130.3	130.7	130.6	130.7
H-FER, O ³				
$d(\text{H}_Z - \text{O}_Z)$	103.4	100.2	101.3	102.3
$d(\text{C}_a = \text{C}_b)$	135.2	134.6	135.0	134.6
$d(\text{H}_Z \cdots \text{C}_a)$	183.9	221.0	200.9	188.4
$d(\text{H}_Z \cdots \text{C}_b)$	223.6	260.5	246.5	228.8
$d(\text{O}_z - \text{Al})$	189.6	192.1	191.1	190.2
$d(\text{O}_z - \text{Si})$	168.6	169.9	169.5	169.0
$\angle(\text{Al}-\text{O}_z-\text{Si})$	139.9	138.2	138.0	139.8
H-FER, O ¹				
$d(\text{H}_Z - \text{O}_Z)$	103.6	103.6	102.7	102.7
$d(\text{C}_a = \text{C}_b)$	135.0	134.9	135.0	134.7
$d(\text{H}_Z \cdots \text{C}_a)$	186.6	194.5	195.5	189.5
$d(\text{H}_Z \cdots \text{C}_b)$	225.5	199.2	222.2	229.2
$d(\text{O}_z - \text{Al})$	188.7	188.2	189.1	188.7
$d(\text{O}_z - \text{Si})$	168.5	168.0	168.5	168.5
$\angle \text{AlO}_z\text{Si}$	145.7	144.3	144.7	142.3

wohl die H_z–O_z- (103 ± 1 pm, Tab. 7.3) als auch die C=C-Bindungslänge vergrößert (um 1 pm im Vergleich zur Gasphase, Tab. 5.1). Unabhängig vom adsorbierten C₄-Alken verringert sich die Länge der O_z–Al-Bindung um 3 pm auf 190 ± 1 pm. Der Abstand

des Brønstedtzentrums zum benachbarten T-Atom (T=Si) bleibt nahezu unverändert ($\Delta l < 1$ pm). Der $\angle \text{AlO}_z\text{Si}$ -Winkel an den Brønstedtpositionen O⁷ und O³ bleibt unverändert ($138 \pm 1^\circ$). An der Position O¹ hingegen verringert sich der Winkel um 5° auf $145 \pm 1^\circ$.

In den Adsorptionskomplexen der Alkene mit endständiger C=C-Doppelbindung zeigt H_z stets auf das Kohlenstoffatom der endständigen =CH₂-Gruppe. Der Abstand von H_z zur =CH₂-Gruppe im Z¹C₄⁼ (**K6-2**)-Adsorptionskomplex ist kürzer (186 ± 2 pm) als im Z^NC₄⁼ (**4**)-Adsorptionskomplex (191 ± 4 pm).

Die Adsorptionsstrukturen der C₄-Alkene mit innenständiger C=C-Doppelbindung hängen von der Position des Brønstedtzentrums ab. Ist H_z an O⁷ gebunden, so betragen die Abstände des Protons zu den Kohlenstoffatomen der C=C-Doppelbindung 196 ± 1 pm und 205 ± 2 pm. H_z befindet sich somit fast mittig über der C=C-Doppelbindung.

An den Brønstedtsauerstoffatomen O³ und O¹ beeinflusst die sterische Wechselwirkung des Kohlenwasserstoffs mit dem Zeolithgerüst die Strukturen der π -Komplexe. Die stärkste, sterische Beeinflussung des Alkens durch das Zeolithgerüst erfolgt an der Position O³. Der Abstand zwischen H_z und der Doppelbindung beträgt 200 und 246 pm für Z^ZC₄⁼ (**3**, **O³**), sowie 221 und 260 pm für Z^EC₄⁼ (**2**, **O³**). In Z^ZC₄⁼ (**3**, **O¹**) steht H_z nahezu mittig über der C=C-Doppelbindung (195 und 199 pm), während es im Z^EC₄⁼ (**2**, **O¹**) deutlich verschoben ist (195 und 222 pm).

Während die relativen Energien der C₄-Kohlenwasserstoffe in FER qualitativ und quantitativ im Rahmen der chemischen Genauigkeit den Energieunterschieden in der Gasphase entsprechen ($\Delta E(\text{PBE}+\text{D}) < 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), hängt die energetische Abfolge in H-FER von der Adsorptionsposition ab (Tab. 5.2 und 7.4). Für alle Kohlenwasserstoffe ist die Position O⁷ die Adsorptionsstelle mit der niedrigsten [PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-Totalenergie. Dabei besitzen die beiden But-2-ene (Z^EC₄⁼ (**2**, **O⁷**) und Z^ZC₄⁼ (**3**, **O⁷**)) nahezu die gleiche Energie ($< 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), der Unterschied zu Z¹C₄⁼ (**K6-2**, **O⁷**) verringert sich auf $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Energien an den Positionen O³ und O¹ werden durch die sterischen Wechselwirkungen der Kohlenwasserstoffe mit dem Zeolithen bestimmt. Für alle Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des (E)-But-2-ens stimmt die Reihenfolge der Totalenergien

$$E(\text{O}^7) < E(\text{O}^3) < E(\text{O}^1)$$

mit dem unbeladenen Zeolithen überein.

Am Brønstedtzentrum O⁷ ist der Anteil der Dispersionskorrektur (D) für Alkene kleiner als $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der betragsmäßig deutlich größere Anteil von D ($-15 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Tabelle 7.4: Energien in kJ · mol⁻¹ der C₄-Alkene in H-FER relativ zu Isobuten (**K6-2**, **O⁷**) in Abhängigkeit der Position des Brønstedtzentruns, Methoden zur Strukturbestimmung: PBE+D

Struktur- parameter	Z ^I C ₄ ⁼ (K6-2)	Z ^E C ₄ ⁼ (2)	Z ^Z C ₄ ⁼ (3)	Z ^N C ₄ ⁼ (4)
FER				
PBE+D	0.0	2.7	7.4	19.7
H-FER, O ⁷				
PBE+D	0.0	0.4	0.2	17.4
D	0.0	5.1	0.7	5.3
Δ MP2, 5T	0.0	3.8	3.7	-0.9
Δ CCSD(T), 2T	0.0	-0.9	-0.4	-2.5
<i>final estimate</i>	0.0	3.2	3.5	14.0
H-FER, O ³				
PBE+D	2.4	29.9	21.1	27.8
D	-15.8	-14.5	-15.6	-14.8
Δ MP2, 5T	6.4	1.3	5.4	4.3
Δ CCSD(T), 2T	0.0	-2.7	-1.8	-1.9
<i>final estimate</i>	8.8	28.5	24.7	30.2
H-FER, O ¹				
PBE+D	28.9	19.1	30.0	38.2
D	-17.3	-0.3	-4.6	-5.2
Δ MP2, 5T	7.7	5.0	6.9	4.4
Δ CCSD(T), 2T	0.1	-0.6	-1.0	-2.3
<i>final estimate</i>	36.8	23.6	35.8	40.2

an den Reaktionsenergie an der Position O³ zeigt, dass in diesem Fall die Wechselwirkung zwischen Zeolith und dem Alken deutlich stärker ist.⁶ An O¹ ist Z^IC₄⁼ (**K6-2**) das einzige C₄-Alken mit einem wesentlichen Beitrag von D (-17 kJ · mol⁻¹). Der zusätzlichen Stabilisierung durch die Dispersionskorrektur steht dabei stets eine erhöhte PBE-Repulsion aufgrund sterischer Abstoßung durch den Zeolithen gegenüber, so dass die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Gesamtenergie weniger negativ ist als an der frei zugänglichen Position O⁷. Im Gegensatz zur Δ CCSD(T)-Korrektur (betragsmäßig

⁶ Der Anteil der Dispersionskorrektur an der Reaktionsenergie ist ein Maß für den Abstand des Moleküls vom Zeolithgerüst und/oder der Anzahl der Kontakte zwischen Zeolith und Kohlenwasserstoff.

Tabelle 7.5: Strukturparameter (Bindungslängen d in pm, Bindungswinkel in °) der C₄-Cycloalkane in H-FER in Abhängigkeit der Position des Brønstedtzentrum

Strukturparameter	Z·C ₄ ^{3R} (5)			Z·C ₄ ^{4R} (6)		
	O ⁷	O ³	O ¹	O ⁷	O ³	O ¹
$d(\text{H}_Z - \text{O}_Z)$	100.5	101.6	101.8	98.6	98.1	99.2
$d(\text{C}_a = \text{C}_b)$	153.8	154.7	154.5	156.1	155.3	155.1
$d(\text{H}_Z \cdots \text{C}_a)$	201.2	192.7	198.8	219.4	410.7	242.0
$d(\text{H}_Z \cdots \text{C}_b)$	230.4	205.6	201.8	248.1	421.5	277.6
$\angle_{\text{Def.}}^a$				27.9	20.1	21.7
$d(\text{O}_Z - \text{Al})$	192.0	190.5	189.3	191.2	192.1	191.0
$d(\text{O}_Z - \text{Si})$	169.5	168.7	168.8	169.7	170.5	169.7
$\angle \text{AlO}_Z\text{Si}$	130.8	139.1	139.6	131.7	136.5	149.4

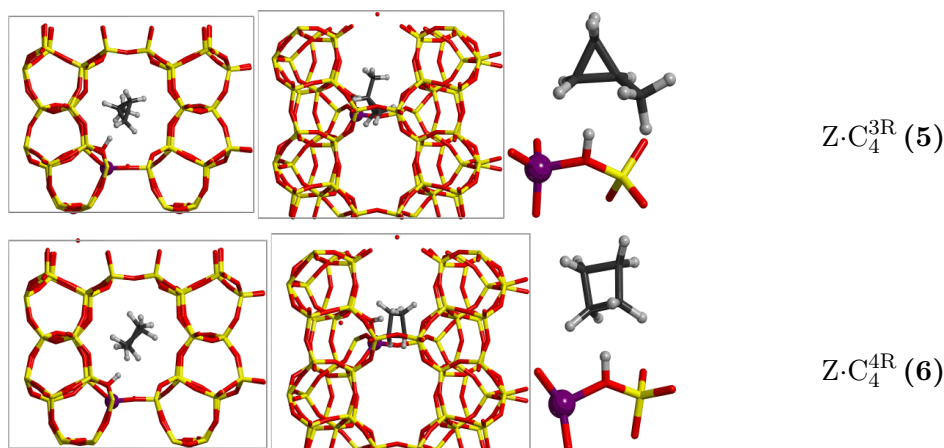
^a Deformationswinkel, Kap. K5–9 (S. 41)

Abbildung 7.4: PBE+D-Strukturen der Cycloalkane in H-FER

kleiner als $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist die ΔMP2 -Korrektur (-1 bis $7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) für π -Komplexe nicht vernachlässigbar. Der Unterschied zwischen $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ - und PBE+D-Energie für C₄-Alkene beträgt zwischen -3 und $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7.5 Adsorption der C₄^R-Cycloalkane

In Ergänzung zu den C₄-Alkene wurden auch die Adsorptionsstrukturen der C₄-Cycloalkane (Methylcyclopropan Z·C₄^{3R} (**5**) und Cyclobutan Z·C₄^{4R} (**6**)) bestimmt. Aufgrund der

Tabelle 7.6: Energien in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ der C_4 -Cycloalkane in H-FER relativ zu Isobuten (**K6-2**, **O⁷**) in Abhängigkeit der Position des Brønstedtzentruns, Methoden zur Strukturbestimmung: PBE+D

Methode	$\text{Z} \cdot \text{C}_4^{3\text{R}}$ (5)			$\text{Z} \cdot \text{C}_4^{4\text{R}}$ (6)		
	O^7	O^3	O^1	O^7	O^3	O^1
PBE+D	40.5	43.8	52.5	48.8	63.8	87.0
D	-2.8	-9.4	-5.7	-8.0	1.3	-16.0
ΔMP2 , 5T	1.2	1.9	2.8	-2.0	-3.3	3.8
$\Delta\text{CCSD(T)}$, 2T	6.7	7.6	6.8	1.6	0.9	0.0
<i>final estimate</i>	48.4	53.4	62.1	48.5	61.3	90.8

fehlenden $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung im Molekül ist die attraktive Wechselwirkung zwischen dem Zeolithen und dem Kohlenwasserstoff deutlich kleiner als im Falle der adsorbierten C_4 -Alkene.

Die Dreiringstruktur des $\text{Z} \cdot \text{C}_4^{3\text{R}}$ (**5**) nimmt eine Zwischenstellung zwischen den C_4 -Alkenen und der Vierringstruktur des $\text{Z} \cdot \text{C}_4^{4\text{R}}$ (**6**) ein. So liegt der Wert der O_z-H_z -Bindungslänge von $101 \pm 1 \text{ pm}$ zwischen dem für den unbeladenen Zeolithen (98 pm) und den π -Komplexen ($103 \pm 1 \text{ pm}$).

Die Adsorption von $\text{Z} \cdot \text{C}_4^{4\text{R}}$ (**6**) hat nahezu keine Auswirkung auf die Struktur des Zeolithen. Die Bindungslängen ($< 1 \text{ pm}$) und der Bindungswinkel ($< 2^\circ$) zwischen dem Brønstedtzentrum O_z und den benachbarten T-Atomen entsprechen denen im unbeladenen Zeolithen (Tab. 7.2 und 7.5). Der Deformationswinkel⁷ des Cyclobutan-Ringes liegt zwischen 20° und 28° und ist somit kleiner als in der Gasphase.

Analog zur Gasphase ist die Energie der C_4 -Cycloalkane deutlich größer als die der C_4 -Alkene (Tab. 7.6). Die Energie von Methylcyclopropan in H-FER ist stets kleiner als die des Cyclobutans. Der Energieunterschied schwankt zwischen den verschiedenen Brønstedtpositionen sehr stark (O^7 : $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, O^3 : $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, O^1 : $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Die fehlende Stabilisierung durch die Wechselwirkung zwischen H_z und der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in den π -Komplexen bedingt eine Erhöhung der relativen Energie zwischen $\text{Z} \cdot \text{C}_4^{1\text{R}}$ (**K6-2**, **O⁷**) und $\text{Z} \cdot \text{C}_4^{3\text{R}}$ (**5**, **O⁷**) um $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Vergleich zur Gasphase.

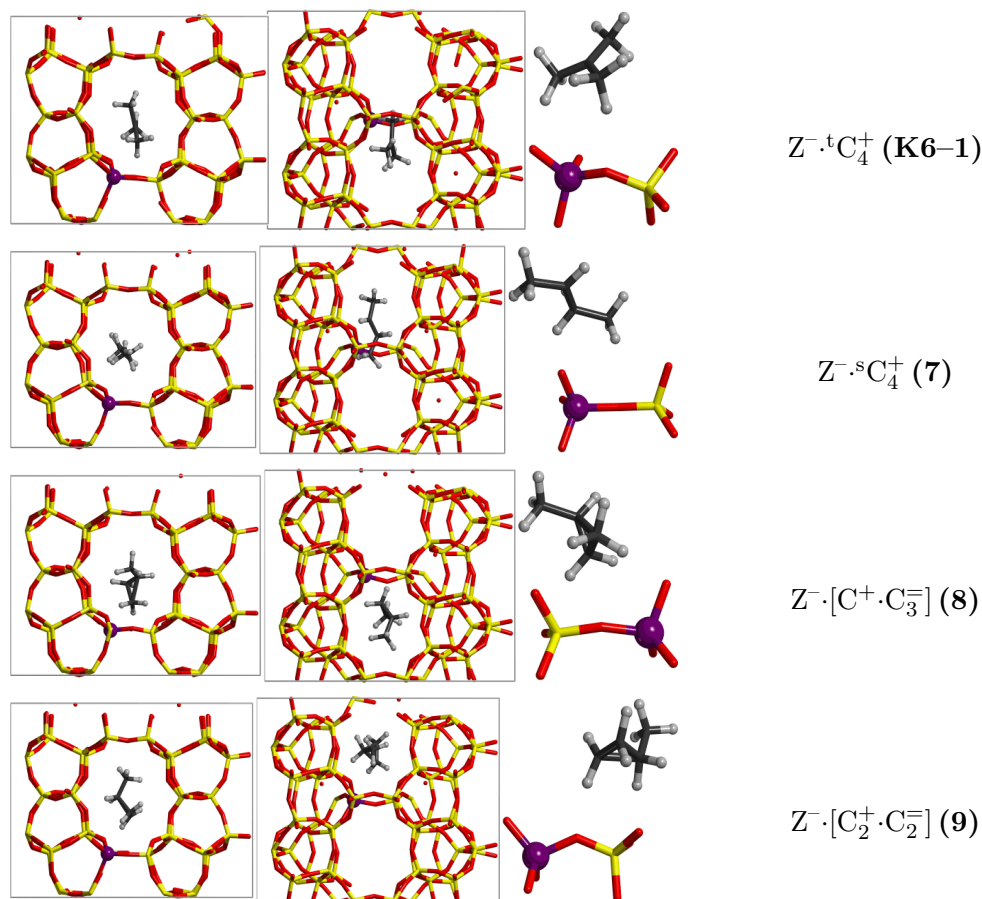


Abbildung 7.5: PBE+D-Strukturen der Butylkationen in H-FER.

7.6 Butylkationen

Von den unterschiedlichen Typen der C_4^{+} -Butylkationen in der Gasphase⁸ konnten auf der C_4 -H-FER-PBE+D-PES nur das *tert*-Butylkation $Z^{-} \cdot {}^tC_4^{+}$ (**K6-1**), die (E)-Form des sekundären Butylkations $Z^{-} \cdot {}^sC_4^{+}$ (**7**), das methylverbrückte $Z^{-} \cdot [C^{+} \cdot C_3^{-}]$ und das ethylverbrückte $Z^{-} \cdot [C_2^{+} \cdot C_2^{-}]$ (**9**) Butylkation als lokale Minimumsstrukturen identifiziert werden. Die Strukturen der Butylkationen sind in Abbildung 7.5 gezeigt. Das methylverbrückte Kation ($Z^{-} \cdot [C^{+} \cdot C_3^{-}]$) konnte in den beiden unterschiedlichen Strukturen (**8**) und (**8a**), die sich energetisch nur wenig voneinander unterscheiden ($4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, PBE+D), lokalisiert werden. In der energetisch stabileren Struktur (**8**) zeigt ein Wasserstoffatom der verbrückenden Methylgruppe auf das Zeolithgerüst (Abstand vom Sauerstoffatom:

⁷ Kap. K5-9 (S. 41)

⁸ *tert*-Butylkation, sek.-Butylkationen, H^{+} - und C^{+} -verbrückte Butylkationen, Kap. 5.5 (S. 45).

Tabelle 7.7: Strukturparameter (Bindungslängen d in pm) der Butylkationen in H-FER

Struktur parameter	$Z^{-}\cdot{}^tC_4^{+}$ (K6-1)	$Z^{-}\cdot{}^sC_4^{+}$ (7)	$Z^{-}\cdot[C^{+}\cdot C_3^{-}]$ (8)	$Z^{-}\cdot[C^{+}\cdot C_3^{-}]$ (8a)	$Z^{-}\cdot[C_2^{+}\cdot C_2^{-}]$ (9)
$d(C-C)$	145.2	143.3	141.0	141.9	139.9
	145.2	144.7	148.0	146.8	151.9
	145.8	151.8	164.3	162.9	171.8
			188.4	197.4	178.4
$d(H\cdots O_z)$	226.6	271.1	195.9	237.6	212.6
	232.2	274.6	273.1	299.1	339.0
	267.3	290.6	299.2	366.1	350.6
$d(C\cdots O_z)$	325.5	321.0	307.1	343.4	319.1
	329.2	341.5	320.4	376.1	388.1
	336.7	365.0	346.5	402.7	400.7
$d(Al-O_z)$	172.7	173.2	173.1	173.5	173.7
	174.5	173.6	174.1	173.8	173.7
	174.5	173.8	174.7	174.1	173.7
	175.5	176.5	176.3	176.7	176.7

196 pm).

Die Butylkationen befinden sich nicht in der räumlichen Mitte der H-FER-Pore, sondern in der Nähe der Zeolithwände. Aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen dem positiv geladenem Carbokation und dem formal negativ geladenen Zeolithgerüst ist der Abstand im Falle der Butylkationen geringer als in den π -Komplexen. Die Bindungslängen der kovalenten C–C-Bindungen in den Butylkationen in der Gasphase und im Zeolithen unterscheiden sich um weniger als 1 pm (Tab. 7.7 und 5.6).

Das mit Abstand stabilste Butylkation in der Pore des Zeolithen H-FER ist das *tert*-Butylkation $Z^{-}\cdot{}^tC_4^{+}$ (**K6-1**). Die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Energien der methylverbrückten Butylkationen $Z^{-}\cdot[C^{+}\cdot C_3^{-}]$ (**8**) und (**8a**) sind 40 und 56 kJ · mol⁻¹ höher, der energetische Abstand zum sekundären Butylkation $Z^{-}\cdot{}^sC_4^{+}$ (**7**) beträgt 54 kJ · mol⁻¹, zum ethylverbrückten Butylkation $Z^{-}\cdot[C_2^{+}\cdot C_2^{-}]$ (**9**) 70 kJ · mol⁻¹.

Für die Butylkationen mit nichtklassischer Struktur ((**8**), (**8a**) und (**9**)) liefern die Δ MP2- und Δ CCSD(T)-Korrekturen wichtige Beiträge zur Reaktionsenergie. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für Butylkationen in der Gasphase⁹ erniedrigen die

⁹ Kap. 5.5 (S. 45)

Tabelle 7.8: Energien in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ der Butylkationen in H-FER relativ zum *tert*-Butylkation $\text{Z}^- \cdot {}^t\text{C}_4^+$ (**K6-1**)

Methode	$\text{Z}^- \cdot {}^t\text{C}_4^+$ (K6-1)	$\text{Z}^- \cdot {}^s\text{C}_4^+$ (7)	$\text{Z}^- \cdot [\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]$ (8)	$\text{Z}^- \cdot [\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-]$ (8a)	$\text{Z}^- \cdot [\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-]$ (9)
PBE+D	0.0	60.6	66.4	70.6	92.8
D	0.0	8.6	4.1	3.9	-1.3
ΔMP2 , 5T	0.0	-5.3	-36.8	-22.2	-34.5
$\Delta\text{CCSD(T)}$, 2T	0.0	-1.3	10.5	8.0	11.8
<i>final estimate</i>	0.0	54.0	40.1	56.5	70.2

ΔMP2 -Beiträge die Reaktionsenergie um mehr als $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrektur hingegen erhöht die Reaktionsenergie um $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die ΔMP2 -Korrektur unterscheidet sich für die beiden methylverbrückten Butylkationen (**8**) und (**8a**). Während sich die PBE+D-Energie nur um $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterscheidet, ist die $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Energie für (**8**) $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringer als die für (**8a**).

Aufgrund der unterschiedlichen Beiträge der ΔMP2 - und $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrekturen unterscheidet die energetische Abfolge der Butylkationen zwischen der PBE+D- und der $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Methode. Im Rahmen der PBE+D-Methode ist das sekundäre Kation $\text{Z}^- \cdot {}^s\text{C}_4^+$ (**7**) $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ energieärmer als das $\text{Z}^- \cdot [\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]$ (**8**). Für die Hybridmethode ist die Reihenfolge umgekehrt, der Unterschied zwischen (**7**) und (**8**) beträgt $-14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7.7 Oberflächenalkoxide

Die Oberflächenalkoxide sind durch die Bildung einer $\text{C}-\text{O}_z$ -Bindung definiert. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Butylkationen und π -Komplexen existiert für diese Stoffklasse kein Analogon in der Gasphase. Die vier untersuchten C_4 -Alkoxide können anhand der Anzahl der Kohlenwasserstoffreste am Kohlenstoffatom der gebildeten $\text{C}-\text{O}_z$ -Bindung klassifiziert werden: 1-Butoxid (primäres Butyloxid, $\text{Z}-{}^p\text{C}_4$ (**10**)) und Isobutoxid $\text{Z}-{}^i\text{C}_4$ (**K6-4**) besitzen je einen organischen Rest, während im 2-Butoxid (sekundäres Butyloxid, $\text{Z}-{}^s\text{C}_4$ (**11**)) zwei und im *tert*-Butoxid $\text{Z}-{}^t\text{C}_4$ (**K6-3**) drei Kohlenwasserstoffreste an das Kohlenstoffatom gebunden sind. Mit steigender Anzahl an organischen Resten nimmt auch der Platzbedarf des Kohlenwasserstoffs in direkten Umgebung des Zeolithgerüsts zu. Für das *tert*-Butoxid an der Brønstedtposition O^1 konnte

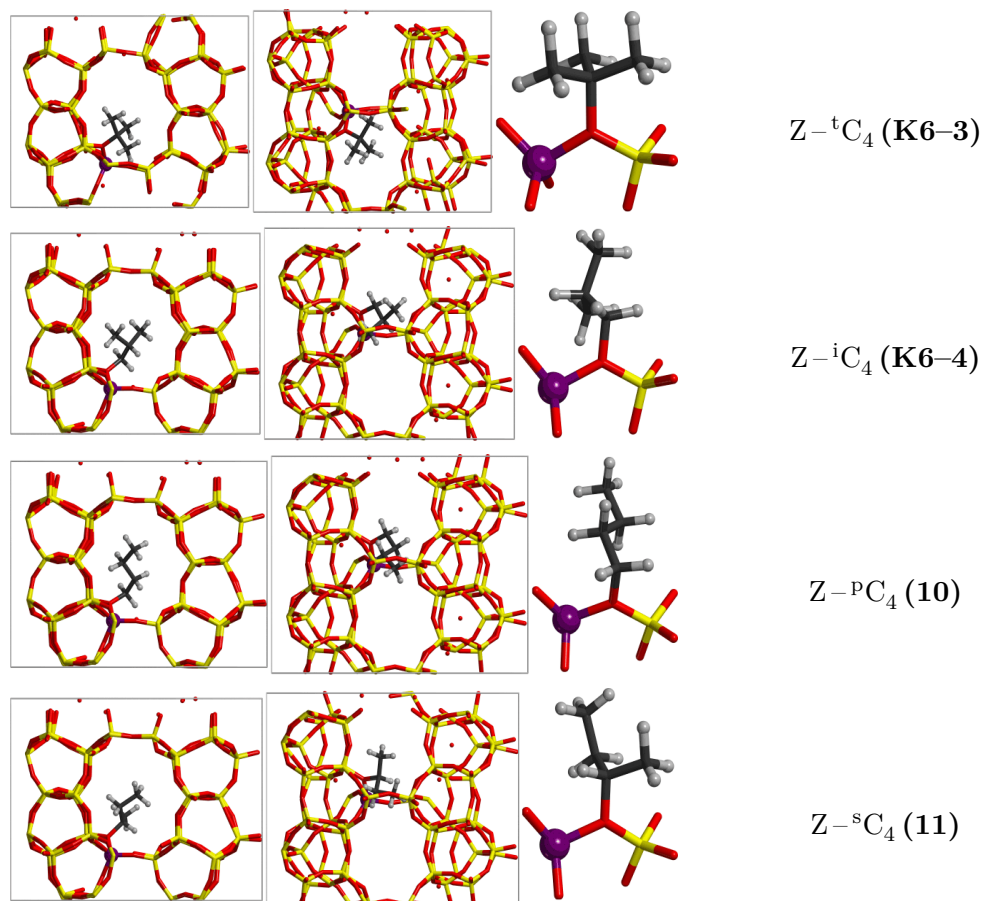


Abbildung 7.6: PBE+D-Strukturen der Alkoxide in H-FER.

keine lokale Minimumsstruktur auf der PBE+D-PES lokalisiert werden. Die Strukturen der in Oberflächenalkoxide am Brønstedtzentrum O^7 sind in Abbildung 7.6 gezeigt.

Der unterschiedliche, sterische Anspruch der verschiedenen Oberflächenalkoxide korreliert mit der Länge der $C-O_z$ -Bindung. Sie nimmt mit steigender Anzahl organischer Reste systematisch zu.¹⁰ Gleichzeitig sinkt der $\angle AlO_zSi$ -Bindungswinkel mit steigendem Platzbedarf des organischen Restes (Tab. 7.9).

Das stabilste Oberflächenalkoxid an den Brønstedtpositionen O^7 und O^1 ist das sekundäre $Z-sC_4$ (**11**), an der Position O^3 das verzweigte $Z-iC_4$ (**K6-4**). Aufgrund des beschränkten Raumangebotes an der Position O^3 ist die Dispersionskorrektur in diesem Fall deutlich negativer ($< -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) als an O^7 . Die tertiären Alkoxide bilden an jedem Brønstedtzentrum das Isomer mit der höchsten Totalenergie. Die $\Delta MP2$ -Korrektur

¹⁰ ein Rest: 151 bis 153 pm ($Z-pC_4$ (**10**) und $Z-iC_4$ (**K6-4**)), zwei Reste: 154 bis 158 pm ($Z-sC_4$ (**11**)), drei Reste: mindestens 159 pm ($Z-tC_4$ (**K6-3**))

Tabelle 7.9: Strukturparameter (Bindungslängen d in pm und Bindungswinkel in °) der Alkoxide in Abhängigkeit der Position des Brønstedtzentrum

Struktur- parameter	Z– ^p C ₄ (10)	Z– ⁱ C ₄ (K6–4)	Z– ^s C ₄ (11)	Z– ^t C ₄ (K6–3)
O⁷				
$d(\text{O}^7 - \text{C})$	151.0	151.0	154.3	160.1
$d(\text{O}^7 - \text{Al})$	192.0	192.3	192.8	195.5
$d(\text{O}^7 - \text{Si})$	169.3	169.5	169.2	169.1
$\angle \text{AlO}^7\text{Si}$	126.3	126.4	124.6	121.8
O³				
$d(\text{O}^3 - \text{C})$	151.5	152.2	159.3	159.0
$d(\text{O}^3 - \text{Al})$	192.6	193.3	194.5	196.9
$d(\text{O}^3 - \text{Si})$	169.8	169.9	170.5	168.8
$\angle \text{AlO}^3\text{Si}$	131.8	130.2	127.4	120.2
O¹				
$d(\text{O}^1 - \text{C})$	153.5	153.3	157.1	— ^a
$d(\text{O}^1 - \text{Al})$	191.1	190.9	191.3	
$d(\text{O}^1 - \text{Si})$	169.6	169.6	169.5	
$\angle \text{AlO}^1\text{Si}$	135.3	136.4	132.6	

^a Kein Minimum auf der PBE+D-PES.

beträgt zwischen -3 und $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrektur ist betragsmäßig kleiner als $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, nur im Falle des Z–ⁱC₄(4, O⁶) beträgt sie $-5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7.8 Die C₄·H–FER-PES

Das 2-Butoxid Z–^sC₄ (11, O⁷) an der Brønstedtposition O⁷ ist das globale Minimum auf der [PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]-PES. Der Energieunterschied zum Isobuten- π -Komplex Z–ⁱC₄[–] (K6–2, O⁷) beträgt $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, das *tert*-Butylkation Z–^tC₄⁺ (K6–1) liegt energetisch weitere $59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher (Tab. 7.11). Die Reaktionsenergien für die Umwandlung von unterschiedlichen Stoffen (π -Komplexe, Cycloalkane, Butylkationen und Oberflächenalkoxide) können aus den Werten der Tabelle 7.11 und den Tabellen 7.4, 7.6, 7.8 und 7.10 durch Differenzbildung berechnet werden.

Der Kohlenwasserstoff befindet sich im Falle der Butylkationen und Oberflächenalkoxide näher am Zeolithgerüst als in den π -Komplexen, daraus resultiert der Unterschied

Tabelle 7.10: Energien in kJ · mol⁻¹ der Alkoxide relativ zum 2-Butoxid (**11**, **O⁷**) in Abhängigkeit der Position des Brønstedtzentrums

Methode	Z- ^p C ₄ (10)	Z- ⁱ C ₄ (K6-4)	Z- ^s C ₄ (11)	Z- ^t C ₄ (K6-3)
C-O ⁷				
PBE+D	13.3	15.2	0.0	32.2
D	-3.2	-7.3	0.0	-10.4
ΔMP2, 5T	-3.1	-2.3	0.0	2.3
ΔCCSD(T), 2T	-0.1	0.9	0.0	1.7
<i>final estimate</i>	10.1	13.7	0.0	36.2
C-O ³				
PBE+D	43.9	25.3	43.9	64.6
D	-10.0	-13.0	-15.9	-25.3
ΔMP2, 5T	-0.3	-1.0	7.3	9.3
ΔCCSD(T), 2T	0.1	1.0	-0.7	-0.1
<i>final estimate</i>	43.7	25.3	50.5	73.7
C-O ¹				
PBE+D	50.6	40.6	33.0	- ^a
D	2.1	-2.8	-5.7	
ΔMP2, 5T	1.7	-2.8	5.7	
ΔCCSD(T), 2T	-0.9	-5.1	-0.9	
<i>final estimate</i>	51.4	32.7	37.7	

^a Kein Minimum auf der PBE+D-PES.

der Dispersionskorrektur von -7 und -9 kJ · mol⁻¹ relativ zu Z-ⁱC₄⁼ (**K6-2**, **O⁷**). Die ΔMP2-Korrekturen betragen 4 kJ · mol⁻¹ (**11**, **O⁷**) und 38 kJ · mol⁻¹ (**K6-1**) relativ zu (**K6-2**, **O⁷**). Die Butylkationen liegen im Vergleich zu den π-Komplexen und den Oberflächenalkoxiden bei Verwendung der Hybridmethode energetisch deutlich höher als bei Verwendung der PBE+D-Methode. Wie in Kap. 6 (S. 57) dargestellt, entspricht die ΔMP2-Korrektur in erster Näherung dem SIC-Fehler von PBE. Die ΔCCSD(T)-Korrekturen entsprechen etwa der chemischen Genauigkeit (-4 kJ · mol⁻¹ (**11**) und 6 kJ · mol⁻¹ (**K6-1**)). Aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens der beiden Korrekturen (ΔMP2 und ΔCCSD(T)) ist der Unterschied zwischen der PBE+D- und der [PBE+D + ΔMP2 + ΔCCSD(T)]-Energie für Z-^sC₄ (**11**, **O⁷**) nahezu vernachlässigbar (0.3 kJ · mol⁻¹),

Tabelle 7.11: Energien in kJ · mol⁻¹ des *tert*-Butylkations Z⁻·^tC₄⁺ (**K6-1**) und des 2-Butoxids Z⁻·^sC₄ (**11**, **O⁷**) relativ zum Isobuten- π -Komplex Z⁻·^IC₄⁼ (**K6-2**, **O⁷**)

Methode	Z ⁻ · ^I C ₄ ⁼ (K6-2)	Z ⁻ · ^s C ₄ (11)	Z ⁻ · ^t C ₄ ⁺ (K6-1)
PBE+D	0.0	-14.8	26.8
D	0.0	-8.6	-7.2
Δ MP2, 5T	0.0	4.2	38.1
Δ CCSD(T), 2T	0.0	-3.9	-6.2
<i>final estimate</i>	0.0	-14.5	58.7

hingegen dominiert für Z⁻·^tC₄⁺ (**K6-1**) die Δ MP2-Korrektur (32 kJ · mol⁻¹), jeweils relativ zu Z⁻·^IC₄⁼ (**K6-2**, **O⁷**).

Die Abb. 7.7 zeigt die C₄-H-FER-Energien für alle untersuchten Spezies relativ zum Z⁻·^IC₄⁼ (**K6-2**, **O⁷**) berechnet mit unterschiedlichen quantenchemischen Methoden. Dabei ist ersichtlich, dass die größten Unterschiede für die Butylkationen (SIC-Fehler) und das adsorbierte Methylcyclopropan Z⁻·C₄^{3R} (**5**) existieren (unterschiedliche Beschreibung durch CCSD(T) und MP2).

Die bisherigen Betrachtungen waren darauf beschränkte, dass sich der Kohlenwasserstoff innerhalb der H-FER-Pore befindet. Im folgenden Abschnitt soll die Adsorptionsenergie, definiert als die Reaktionsenergie eines C₄-Kohlenwasserstoffes mit dem unbeladenen H-FER unter Bildung eines π -Komplexes an der Brønstedtposition O⁷, untersucht werden. Die chemische Gleichung für eine solche Reaktion lautet:



Die Adsorptionsenergie ist die Energie für einen komplexen Transportvorgang (Adsorption an der Zeolithoberfläche, Diffusionsprozesse innerhalb des Zeolithen), der hier nicht in Einzelschritten untersucht wird. Die Adsorptionsenergien für C₄-Kohlenwasserstoffe im Zeolithen H-FER für das Brønstedtzentrum O⁷ betragen zwischen 67 kJ · mol⁻¹ (**5**) und 83 kJ · mol⁻¹ (**6**). Für [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Adsorptionsenergien gilt:

$$E(\mathbf{5}) < E(\mathbf{6}) < E(\mathbf{K6-2}) \approx E(\mathbf{4}) \approx E(\mathbf{2}) < E(\mathbf{3})$$

Der Unterschied zwischen den [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Adsorptionsenergien von (**5**) und (**6**) beträgt 6 kJ · mol⁻¹ (PBE+D: 2 kJ · mol⁻¹). Den größten Anteil an den Adsorptionsenergien bildet die weitreichende Dispersionskorrektur D (> 75 kJ · mol⁻¹). Die Δ MP2-Korrektur beträgt für die C₄-Alkene 11 ± 1 kJ · mol⁻¹, für die C₄-Cycloalkane

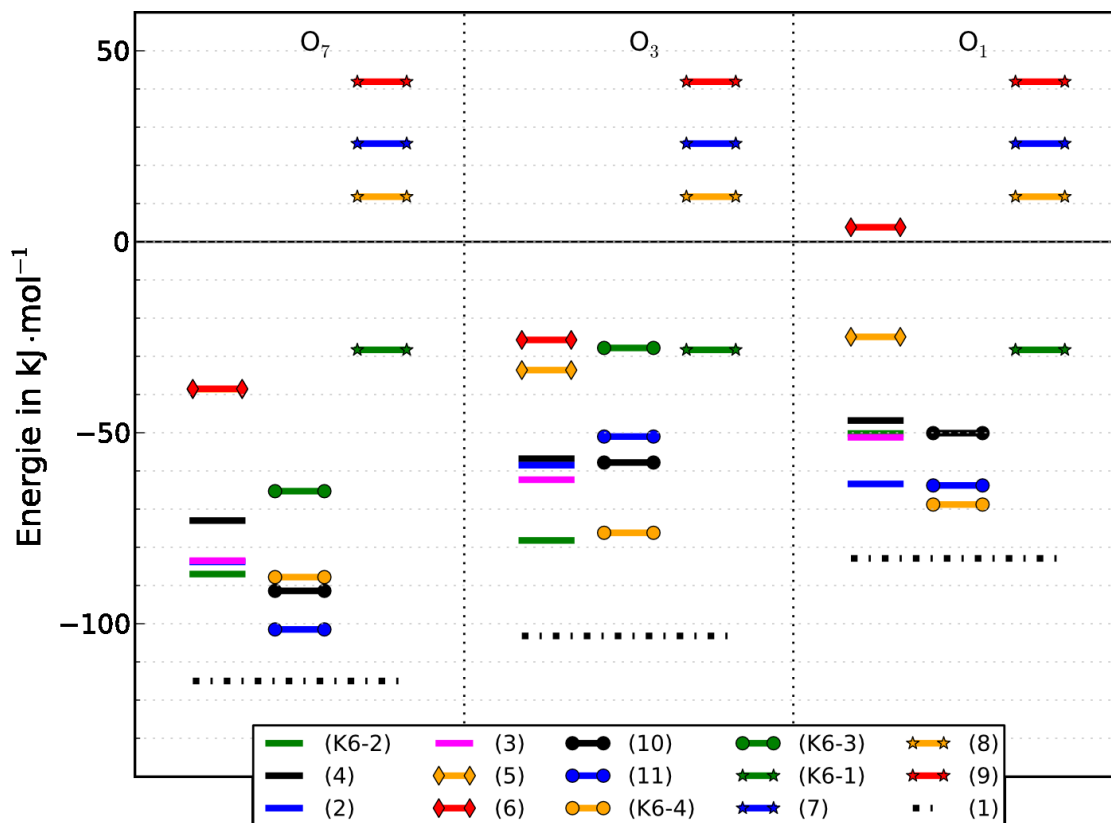


Abbildung 7.7: [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Energie der Intermediate in kJ · mol⁻¹ für das C₄-H-FER-System relativ zum unbeladenen Zeolithen und Isobuten in der Gasphase, π -Komplexe: Z^{-I}C₄⁻ (**K6-2**), Z^{-E}C₄⁻ (**2**), Z^{-Z}C₄⁻ (**3**) und Z^{-N}C₄⁻ (**4**), Cycloalkane: Z^{-C}C₄^{3R} (**5**) und Z^{-C}C₄^{4R} (**6**), Oberflächenalkoxide: Z^{-P}C₄ (**10**), Z⁻ⁱC₄ (**K6-4**), Z^{-s}C₄ (**11**) und Z^{-t}C₄ (**K6-3**), Butylkationen: Z^{-t}C₄⁺ (**K6-1**), Z^{-s}C₄⁺ (**7**), Z⁻·[C⁺·C₃⁻] (**8**) und Z⁻·[C₂⁺·C₂⁻] (**9**)

12 kJ · mol⁻¹ (Z^{-C}C₄^{3R}) und 6 kJ · mol⁻¹ (Z^{-C}C₄^{4R}). Die Δ CCSD(T)-Korrektur ist betragsmäßiger kleiner als 3 kJ · mol⁻¹.

Die Ergebnisse dieses Kapitels können in Form von Reaktionsprofilen zusammengefasst werden. Die Abb. 7.8 zeigt die Reaktionsprofile für die Reaktionen der vier Alkene mit H-FER unter Beibehaltung der Kohlenstoffgerüsts an der Brønstedtposition O⁷. Bezogen auf das Kohlenstoffgerüst existiert für jedes Alken mindestens ein strukturisomeres Alkoxid mit einer geringeren Energie. Die Bildung von Oberflächenalkoxiden ist thermodynamisch gegenüber der Bildung von π -Komplexen und Butylkationen favorisiert.

Tabelle 7.12: Adsorptionsenergien in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ der C_4 -Kohlenwasserstoffe ($\text{Z} \cdot \text{I} \cdot \text{C}_4^-$ (**K6–2**), $\text{Z} \cdot \text{E} \cdot \text{C}_4^-$ (**2**), $\text{Z} \cdot \text{Z} \cdot \text{C}_4^-$ (**3**), $\text{Z} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_4^-$ (**4**), $\text{Z} \cdot \text{C}_4^{3\text{R}}$ (**5**) und $\text{Z} \cdot \text{C}_4^{4\text{R}}$ (**6**)) in H-FER

Methode	$\text{Z} \cdot \text{I} \cdot \text{C}_4^-$ (K6–2)	$\text{Z} \cdot \text{E} \cdot \text{C}_4^-$ (2)	$\text{Z} \cdot \text{Z} \cdot \text{C}_4^-$ (3)
PBE+D	–89.2	–92.9	–96.3
D	–75.7	–73.3	–76.2
ΔMP2 , 5T	11.0	12.8	11.3
$\Delta\text{CCSD(T)}$, 2T	2.3	2.1	2.6
<i>final estimate</i>	–75.9 ^a	–78.0	–82.3
Methode	$\text{Z} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_4^-$ (4)	$\text{Z} \cdot \text{C}_4^{3\text{R}}$ (5)	$\text{Z} \cdot \text{C}_4^{4\text{R}}$ (6)
PBE+D	–88.6	–78.7	–77.0
D	–70.0	–77.8	–82.5
ΔMP2 , 5T	9.8	11.9	5.7
$\Delta\text{CCSD(T)}$, 2T	1.5	0.2	0.8
<i>final estimate</i>	–77.3	–66.6	–70.6

^a $[\text{MP2:PBE} + \Delta\text{CCSD(T)}]: -78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [90]

7.9 Vergleich mit anderen Methoden

Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen und die verwendeten Methoden und Modelle sind in Tab. 7.13 zusammengefasst. Die ersten Untersuchungen waren auf kleine Cluster (3T), HF- und MP2-Rechnungen mit Minimalbasis beschränkt, die weder repräsentativ für einen Zeolithfestkörper noch konvergiert bezüglich des Basissatzes sind. Aufgrund der methodischen Einschränkungen (fehlende Wechselwirkung mit dem Zeolithfestkörper durch Verwendung des 3T-Modells und fehlende Dispersionswechselwirkungen) streuen die Werte sehr stark. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass bereits kleine Cluster wesentliche Beiträge zu Reaktionsenergien und Barrieren durch die Berechnung der Elektronenkorrelation liefern.[103] Die MP2-Ergebnisse unterscheiden sich um $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von DFT-Energien bei Verwendung des gleichen Clustermodells.[100–102, 105]

Die Berücksichtigung des Zeolithgerüsts auf die Energien und Strukturen erfolgte durch PBE- [19] und DFT:MM-Hybridrechnungen.[104] Die mit Abstand vertrauenswürdigste, aber auch aufwendigste Methode ist die bereits im vorangegangenen Kapitel¹¹

¹¹ Kap. 6 (S. 57)

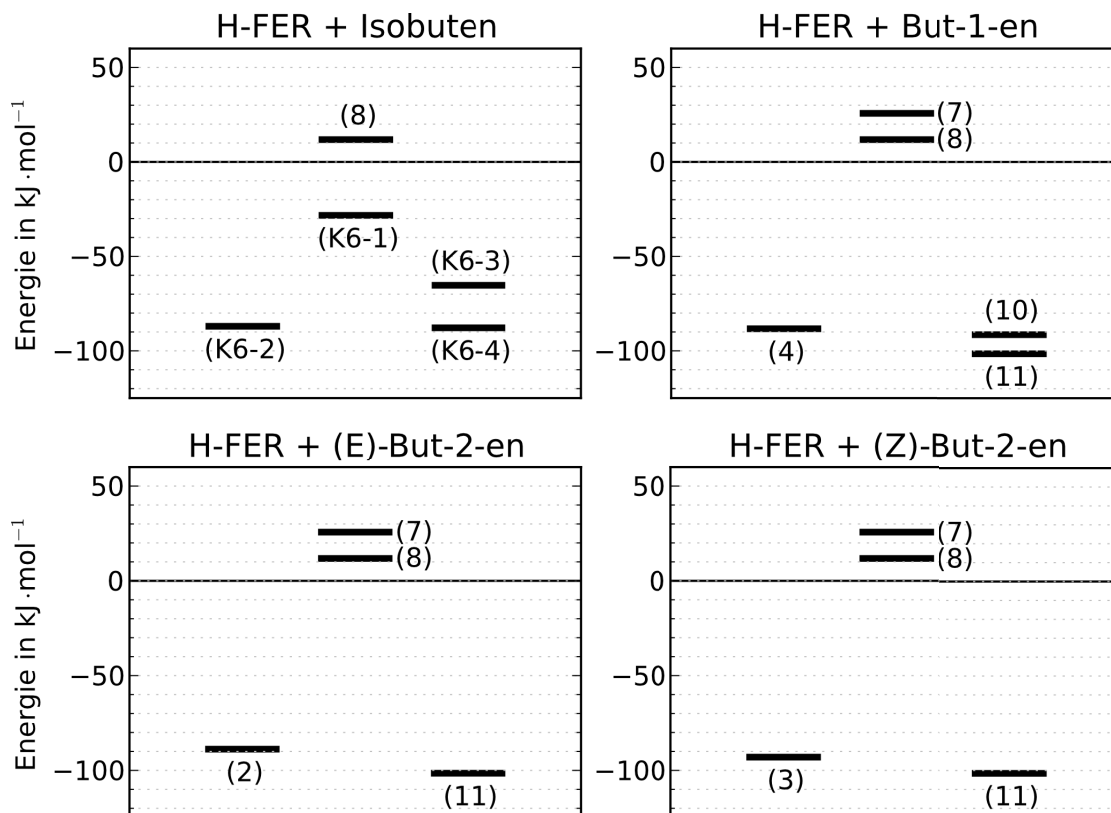


Abbildung 7.8: [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Reaktionsprodukte für die Reaktion von Isobuten, (E)-But-2-en, (Z)-But-2-en und But-1-en mit H-FER(O⁷) zu Z[·]I C₄[−] (**K6-2**), Z[·]E C₄[−] (**2**), Z[·]Z C₄[−] (**3**), Z[·]N C₄[−] (**4**), Z[·]P C₄ (**10**), Z[·]i C₄ (**K6-4**), Z[·]s C₄ (**11**), Z[·]t C₄ (**K6-3**), Z[·]t C₄⁺ (**K6-1**), Z[·]s C₄⁺ (**7**) und Z[·][C⁺·C₃[−]] (**8**)

diskutierte [MP2:PBE + Δ CCSD(T)]-Methode.[90]

Die Konvergenz der Reaktionsenergie in Abhängigkeit der Clustergröße wurde für DFT- und MP2-Rechnungen auch bei Verwendung von sehr großen Clustergrößen (bis 42T) für Reaktionen von organischen Molekülen in Zeolithen bisher nicht erreicht.[90, 105, 106]

Im Vergleich zu anderen Methoden [100, 102, 107, 108] ist der mittels PBE+D berechnete Abstand zwischen H_z und der C=C-Doppelbindung deutlich größer (Δl bis 20 pm). Aufgrund von kovalenten Bindungen innerhalb der Oberflächenalkoxide ist der Einfluss der Dispersionskorrektur auf die Strukturen in diesem Fall deutlich geringer.

Tabelle 7.13: Adsorptionsenergien für Intermediate in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ relativ zu dem unbeladenen H-FER und den Alkenen in der Gasphase

Methode	$\text{Z}^{\cdot\text{I}}\text{C}_4^-$ (K6–2)	$\text{Z}^{\cdot\text{E}}\text{C}_4^-$ (2)	$\text{Z}^{\cdot\text{Z}}\text{C}_4^-$ (3)	$\text{Z}^{\cdot\text{N}}\text{C}_4^-$ (4)	Ref.
B3P86/6-31G*, 3T	–29	–30		–30	[100]
B3LYP/6-31G*, 3T			–43	–34	[101]
B3LYP/6-31+G**, 3T ^a	–29	–44		–31	[102]
HF/3-21G, 3T	–34				[103]
MP2/3-21G//HF/3-21G, 3T	–46				[103]
B3LYP/TZVP:MM	–49			–52	[104]
[PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]	–75.7	–77.7	–83.0	–77.1	
	$\text{Z}^{-\text{P}}\text{C}_4$ (10)	$\text{Z}^{-\text{S}}\text{C}_4$ (11)	$\text{Z}^{-\text{I}}\text{C}_4$ (K6–4)	$\text{Z}^{-\text{t}}\text{C}_4$ (3)	
B3P86/6-31G*, 3T		–100	–76	–82	[100]
B3PW91/6-31G*, 3T		–97	–139	–88	[105]
B3PW91/6-31G*, 5T		–97	–115	–101	[105]
B3LYP/6-31+G**, 3T	–70	–69		–35	[102]
HF/3-21G, 3T				–65	[103]
MP2/3-21G//HF/3-21G, 3T				–93	[103]
B3LYP/TZVP:MM	–190	–156	–145	–62	[104]
[PBE+D + ΔMP2 + $\Delta\text{CCSD(T)}$]	–107.1	–117.1	–89.9	–67.4	

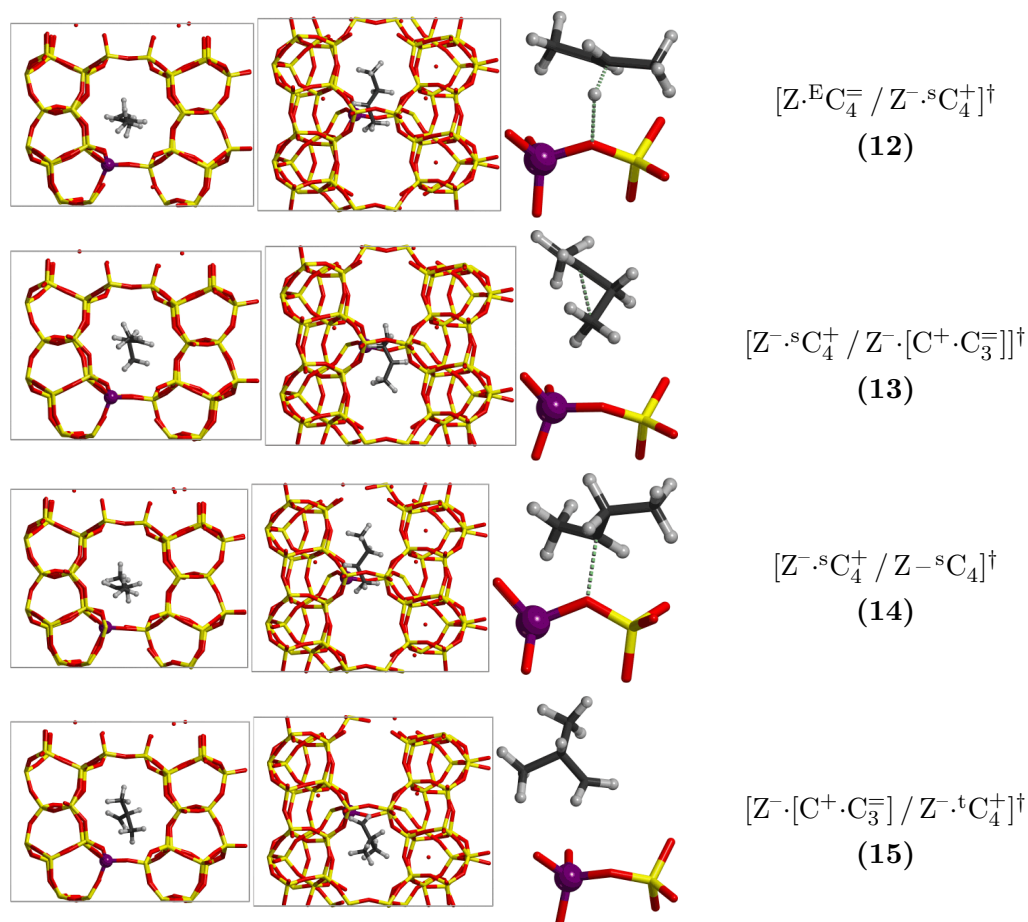
^a inklusive Nullpunktsschwingungsenergie ($T = 298 \text{ K}$)

7.10 Übergangsstrukturen

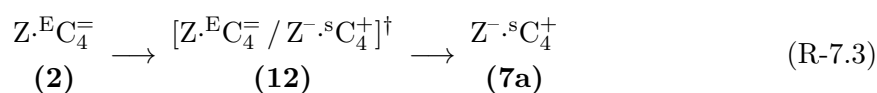
Im Jahre 2011 wurde der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei einem monomolekularen Mechanismus unter ausschließlicher Bildung von Butylkationen in H-Ferrierit eine geringere Barriere als ein Mechanismus unter Bildung von Oberflächenalkoxiden besitzt.[109] Dabei entspricht der monomolekulare Mechanismus der Umlagerung des linearen Butylkations in der Gasphase.¹² Im folgenden Abschnitt wird der Mechanismus in der Gasphase mit dem innerhalb der H-Ferrierit -Pore verglichen.

Ausgehend vom π -Komplex eines linearen Butens (E)-But-2-en($\text{Z}^{\cdot\text{E}}\text{C}_4^-$ (2)) erfolgt die Bildung des sekundären Butylkations $\text{Z}^{-\cdot\text{S}}\text{C}_4^+$ (7a)¹³ durch Protonenübergang über die

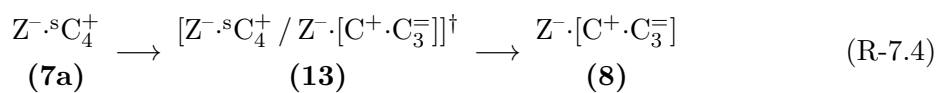
¹² Kap. 5.5.6 (S. 51)¹³ Isomer, dass aus $\text{Z}^{-\cdot\text{S}}\text{C}_4^+$ (7) durch Rotation in der Zeolithpore entsteht.



Übergangsstruktur $[Z \cdot {}^E C_4^= / Z^- \cdot {}^s C_4^+]^\ddagger$ (12) gemäß der chemischen Gleichung:



In Analogie zur Gasphase kann sich das sekundäre Butylkation in das C^+ -verbrückte Butylkation $Z^- \cdot [C^+ \cdot C_3^=]$ (8) umlagern:



Eine Konkurrenzreaktion ist Bildung des sekundären Oberflächenalkoxides $Z^- \cdot {}^s C_4$ (11):

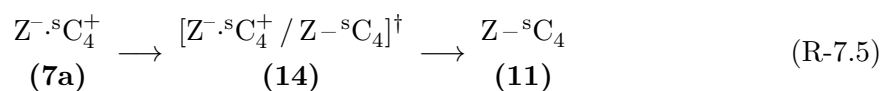
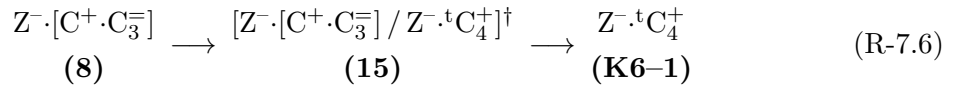


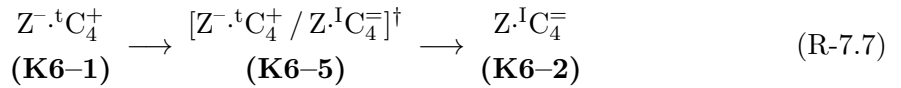
Tabelle 7.14: Bindungslängen d in pm für die Übergangsstrukturen für die Isomerisierung von Buten in H-Ferrierit $[Z^{\cdot E}C_4^- / Z^{\cdot s}C_4^+]^\dagger$ (**12**), $[Z^{\cdot s}C_4^+ / Z^{\cdot}[C^+ \cdot C_3^-]]^\dagger$ (**13**), $[Z^{\cdot s}C_4^+ / Z^{\cdot s}C_4]^\dagger$ (**14**) und $[Z^{\cdot}[C^+ \cdot C_3^-] / Z^{\cdot t}C_4^+]^\dagger$ (**15**)

Struktur- parameter	(12)	(13)	(14)	(15)
$d(C - C)$	141.3	142.5	145.8	141.3
	145.1	144.3	147.1	152.2
	152.2	157.1	152.2	155.8
$d(C - H)$	117.0	109.2	106.0	116.2
$d(O^7 - C)$	227.9	291.9	224.0	> 300
$d(O^7 - H)$	212.5		233.8	

Die Umlagerung des C^+ -verbrückten in das *tert*-Butylkation $Z^{\cdot t}C_4^+$ (**K6–1**) erfolgt über die Übergangsstruktur $[Z^{\cdot}[C^+ \cdot C_3^-] / Z^{\cdot t}C_4^+]^\dagger$ (**15**):



Durch Protonentransfer vom *tert*-Butylkation auf den Zeolithen der Isobuten- π -Komplex $Z^{\cdot t}C_4^+$ (**K6–1**) gebildet. Die Übergangsstruktur und die Barriere für diese Reaktion wurde im Kap. 6.3.3 (S. 64) besprochen (Tab. 6.4 und 6.5). Die chemische Gleichung für die Reaktion lautet:



Die Übergangsstrukturen $[Z^{\cdot s}C_4^+ / Z^{\cdot}[C^+ \cdot C_3^-]]^\dagger$ (**13**) und $[Z^{\cdot}[C^+ \cdot C_3^-] / Z^{\cdot t}C_4^+]^\dagger$ (**15**) im Zeolithen unterscheiden sich kaum von den analogen Strukturen in der Gasphase (**K5–26** und **K5–25**). So stimmen sowohl die C–C- als auch die C–H-Bindungslängen zwischen Gasphase und Zeolith auf 1 pm überein (Tab. 7.14 und 5.10). Der Abstand der Kohlenstoffatome vom zeolithischen Sauerstoffatom O^7 ist sehr groß ($d(C \cdots O^7) > 290$ pm).

Das Kohlenstoffgerüst der beiden Übergangsstrukturen $[Z^{\cdot E}C_4^- / Z^{\cdot s}C_4^+]^\dagger$ (**12**) und $[Z^{\cdot s}C_4^+ / Z^{\cdot s}C_4]^\dagger$ (**14**) ähnelt dem des sekundären Butylkations $Z^{\cdot s}C_4^+$ (**7a**). Eine C–C-Bindung zum kationischen Zentrum ist um 5 pm verlängert und die vier Kohlenstoffatome sind nicht mehr koplanar angeordnet. Der Abstand des Kohlenstoffatoms vom Brønstedtzentrum im (**14**) beträgt 228 pm. Die C–H-Bindungslänge in (**12**) beträgt

Tabelle 7.15: Barrieren $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Isomerisierung von Buten in H-Ferrierit über die Übergangsstruktur $[\text{Z}^{\cdot\text{E}}\text{C}_4^- / \text{Z}^{\cdot\text{s}}\text{C}_4^+]^\ddagger$ (**(12)**), $[\text{Z}^{\cdot\text{s}}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{\cdot}[\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]]^\ddagger$ (**(13)**), $[\text{Z}^{\cdot\text{s}}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{\cdot\text{s}}\text{C}_4]^\ddagger$ (**(14)**) und $[\text{Z}^{\cdot}[\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-] / \text{Z}^{\cdot\text{t}}\text{C}_4^+]^\ddagger$ (**(15)**) relativ zu $\text{Z}^{\cdot\text{t}}\text{C}_4^+$ (**(K6-1)**)

Methode	(12)	(13)	(14)	(15)
PBE+D	58.9	152.9	54.7	121.7
D	10.3	1.5	7.7	7.1
ΔMP2 , 5T	-9.8	-5.6	-3.8	2.0
$\Delta\text{CCSD(T)}$, 2T	1.4	-4.4	-3.7	-0.3
<i>final estimate</i>	50.6	142.9	47.2	123.4

116 pm und ist somit vergleichbar zur Übergangsstruktur $[\text{Z}^{\cdot\text{t}}\text{C}_4^+ / \text{Z}^{\cdot\text{I}}\text{C}_4^-]^\ddagger$ (**(K6-5)**), die den Übergang des Isobuten- π -Komplexes in das *tert*-Butylkation beschreibt. Aufgrund der sterischen Wechselwirkung ist der $\text{H} \cdots \text{O}^7$ -Abstand mit 212 pm deutlich länger als in (**K6-5**).

Die Energien der Übergangsstrukturen relativ zu $\text{Z}^{\cdot\text{t}}\text{C}_4^+$ (**(K6-1)**) sind in Tab. 7.15 und das Reaktionsprofil in Abb. 7.10 angegeben. Der Unterschied zwischen der $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Methode und der PBE+D-Methode ist für Butylkationen und kationischen Übergangsstrukturen kleiner als $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Barriere für die Bildung des *tert*-Butylkations $\text{Z}^{\cdot\text{t}}\text{C}_4^+$ (**(K6-1)**) aus dem C^+ -verbrückten Isomer beträgt $86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und entspricht somit der Barriere für die analoge Reaktion in der Gasphase ($89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Tab. 5.11). Die $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Barriere ist $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ geringer als die mittels MO6-2X bestimmte.[109] Im Gegensatz zu Referenz [109] ist die Barriere für die Bildung des sekundären Butylkations $\text{Z}^{\cdot\text{s}}\text{C}_4^+$ (**(7a)**) aus dem Alken größer. Ursache dafür ist die große Stabilisierung der π -Komplexe im Vergleich zu den Butylkationen durch die ΔMP2 -Korrektur.

Die Barriere für die Bildung des C^+ -verbrückten Butylkations $\text{Z}^{\cdot}[\text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]$ (**(8)**) aus (**(7a)**) beträgt $79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ist somit mehr als doppelt so hoch wie in der Gasphase. Die Barriere für die Deprotonierung (Rückreaktion) des sekundären Butylkations oder Bildung des sekundären Alkoxides betragen weniger als $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und sind somit um mindestens eine Größenordnung kleiner als die der Isomerisierung.

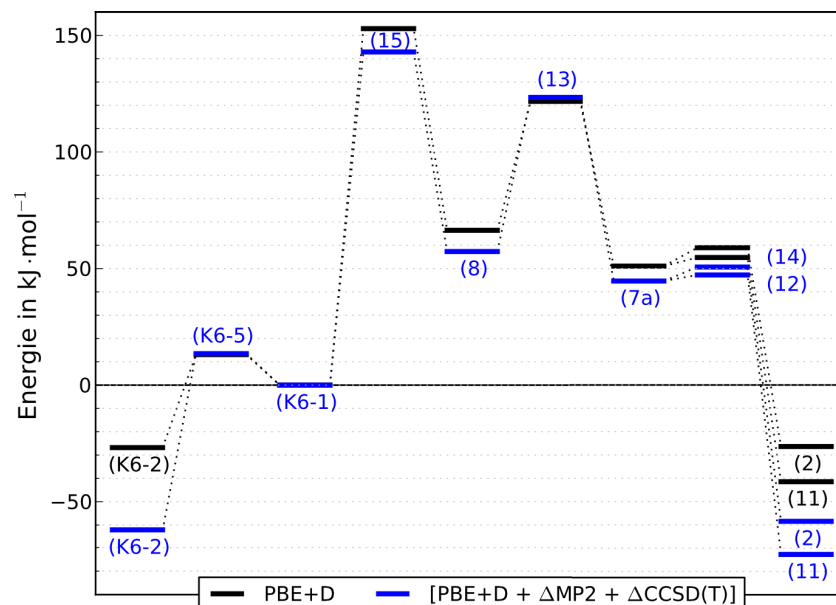


Abbildung 7.10: PBE+D- und [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Energieprofil für die Umwandlung von Isobuten $Z\cdot^{\text{I}}\text{C}_4^-$ (**K6-2**) in das Oberflächenalkoxid $Z\cdot^{\text{s}}\text{C}_4$ (**11**) und den π -Komplex $Z\cdot^{\text{E}}\text{C}_4^-$ (**2**) unter Bildung der Kationen $Z\cdot^{\text{t}}\text{C}_4^+$ (**K6-1**), $Z\cdot[\text{C}^+\cdot\text{C}_3^-]$ (**8**) und $Z\cdot^{\text{s}}\text{C}_4^+$ (**7a**) über die Übergangsstrukturen $[Z\cdot^{\text{t}}\text{C}_4^+ / Z\cdot^{\text{I}}\text{C}_4^-]^\ddagger$ (**K6-5**), $[Z\cdot[\text{C}^+\cdot\text{C}_3^-] / Z\cdot^{\text{t}}\text{C}_4^+]^\ddagger$ (**15**), $[Z\cdot^{\text{s}}\text{C}_4^+ / Z\cdot[\text{C}^+\cdot\text{C}_3^-]]^\ddagger$ (**13**), $[Z\cdot^{\text{E}}\text{C}_4^- / Z\cdot^{\text{s}}\text{C}_4^+]^\ddagger$ (**12**) und $[Z\cdot^{\text{s}}\text{C}_4^+ / Z\cdot^{\text{s}}\text{C}_4]^\ddagger$ (**14**)

7.11 Zusammenfassung

Die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode erlaubt die effiziente und genaue Berechnung großer Teile der $\text{C}_4\text{-H-FER-PES}$ mit quantenchemischen Methoden (34 Intermediate für diese Arbeit). Die Reaktion von C_4 -Kohlenwasserstoffen mit dem Zeolith H-Ferrierit führt zur Bildung von drei unterschiedlichen Reaktionsprodukten: π -Komplexe, Oberflächenalkoxide und Butylkationen.

Die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode unterscheidet sich von der Standard-PBE-Methode durch die Berücksichtigung von drei Korrekturen:

- Dispersionskorrektur: D
- Δ MP2/cbs(3, 4)
- Δ CCSD(T)/TZVP

Die Dispersionskorrektur ist sowohl für die Bestimmung der Strukturen der π -Kom-

plexe und Butylkationen als auch zur Berechnung von Adsorptionsenergien erforderlich ($> 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Sie ist dabei abhängig vom Abstand und Anzahl der Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoff und dem Zeolithgerüst. Dadurch unterscheidet sich die PBE+D-Isomerisierungsenergie für Intermediate in der Zeolithpore um bis zu $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von den PBE-Ergebnissen.

Die ΔMP2 -Korrektur kompensiert in erster Näherung den SIC-Fehler von PBE für geladene Strukturen, daher ist diese Korrektur für die Beschreibung von Butylkationen innerhalb der Pore von Zeolithen notwendig ($38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Die $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrekturen sind für die meisten Intermediate im Rahmen der chemischen Genauigkeit vernachlässigbar. Für stark gespannte Ringstrukturen ($\text{C}_4^{3\text{R}}$ und $\text{C}_4^{4\text{R}}$) hingegen betragen sie $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die ΔMP2 - und $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrektur besitzen in den meisten Fällen ein entgegengesetztes Vorzeichen und verringern somit den Unterschied zwischen PBE+D- und $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Energie.

Unter Beibehaltung des Kohlenstoffgerüsts existiert für jedes C_4 -Buten mindestens ein Oberflächenalkoxid, dessen Energie niedriger ist als die des zugehörigen π -Komplexes. Butylkationen in Zeolithporen sind Intermediate und keine Übergangsstrukturen auf der PBE+D-PES. Das stabilste Butylkation ist das *tert*-Butylkation, die anderen Butylkationen besitzen eine deutlich höhere Energie ($\Delta E > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Barriere für die Bildung des sekundären Butylkations ist die Elementarreaktion mit der größten Barriere für die Butenisomerisierung.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die Erweiterung der Dispersionskorrektur auf periodische Randbedingungen ermöglicht die Anwendung der effizienten PBE+D-Methode für Festkörperprobleme. Die Implementierung der Dispersionskorrektur mittels Ewald-Summation erfolgte in verschiedene quantenchemische Programme. Die Ewald-Summation für ungedämpfte R^{-6} -Beiträge ist im Gegensatz zur direkten Summation [8, 9, 110] im Rahmen der Maschinengenauigkeit exakt. Implementierung kann auf beliebige Dämpfungsfunktionen und Kombinationsregeln für Dispersionsparameter angewendet und für höhere Terme¹ erweitert werden.

Zur Bestimmung von Strukturen für Kohlenwasserstoffe in Zeolithen ist die PBE+D-Methode bei Verwendung des publizierten, universellen Parametersatzes [16] gut geeignet. Die Unterschiede zu den MP2:PBE-Referenzstrukturen sind klein. Das Fitten eines verbesserten $C_6(i, j)$ -Parametersatzes für Zeolithe und Kohlenwasserstoffe ist nicht erforderlich.

Der Einfluß der Dispersionskorrektur auf Struktur und Energie von Festkörperproblemen wurde am Beispiel des Graphit demonstriert.[42] Die mittels PBE+D-Methode optimierte Struktur und Wechselwirkungsenergie stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Anhang von Clusterstudien wurde gezeigt, dass die Dispersionskorrektur nur sehr langsam mit der Systemgröße konvergiert. Nur bei der Beschreibung des Graphits als Festkörper oder eingebetteten Cluster erlaubt die genaue und effiziente Berechnung von Struktur und Wechselwirkungsenergie.

Aufgrund der Überstabilisierung von polaren Strukturen, ist die PBE+D-Methode nicht für Berechnung von Reaktionsprofilen in Zeolithen geeignet, da in diesem Falle Alkylkationen als mögliche Intermediate auftreten.[20, 89, 91] Die Überstabilisierung kann durch MP2/cbs(3, 4)-Einzelpunktrechnungen für ein kleines 5T-Clustermodell korrigiert werden. Eine Berechnung der $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrektur (2T-Clustermodell) ist obligatorisch, wenn ein Intermediat oder eine Übergangsstruktur eine HCC- oder CCC-Dreiringstruktur enthält. Dabei ist es unerheblich ob die Reaktion in der Gasphase oder in der Pore eines Zeolithen betrachtet wird.

Die $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Energie setzt sich aus den drei Anteilen Dispersionskorrektur, ΔMP2 - und $\Delta\text{CCSD(T)}$ -Korrektur zusammen. Sie stimmt im Rahmen der Methodengenauigkeit mit der sehr viel aufwendigeren $[\text{MP2:PBE} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Referenzmethode überein. Die $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Methode vereinigt einen moderaten Rechenaufwand mit genauen Ergebnissen und ist daher zur Berechnung von Reaktionen der Kohlenwasserstoffe in Zeolithen sehr gut geeignet.

Im Rahmen der $[\text{PBE+D} + \Delta\text{MP2} + \Delta\text{CCSD(T)}]$ -Methode erfolgt die Frequenzrechnung nur mit der PBE+D-Methode. Die Ergebnisse der Frequenzrechnungen werden

¹ Allgemeine Berechnung der Gittersummen für R^{-2n} -Beiträge siehe Referenz [41]

für die Berechnungen von Reaktionsenthalpien unter Reaktionsbedingungen benötigt. Für die Berechnung von genauen Reaktionsenthalpien muss daher untersucht werden, ob Korrekturterme für die Frequenzrechnungen erforderlich sind.

Für die Buten-Isomerisierung wurde ein möglicher Reaktionsmechanismus mit der [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode bestimmt. Der Mechanismus verläuft analog zur Umlagerung eines linearen Butylkations in das *tert*-Butylkation in der Gasphase über ein C⁺-verbrücktes Isomer. Die Verwendung der CCSD(T)-Methode ist die Berechnung von genauen Isomerisierungsbarrieren in Zeolith und Gasphase erforderlich. Die Bestimmung des vollständigen Reaktionsprofils für die Isomerisierung ist eine mögliche, direkte Anwendung der [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode.

Methoden und Programme

1 Konvergenzkriterien für alle Rechnungen

Rechnungen unter Anwendung periodischer Randbedingungen

Konvergenz für SCF-Zyklus	$1.0 \cdot 10^{-5}$
Konvergenz der Gradienten (Strukturoptimierung)	$1.0 \cdot 10^{-3}$

Clusterrechnungen

SCF-Zyklus		Strukturoptimierungen	
Konvergenz für SCF-Zyklus	$1.0 \cdot 10^{-7}$	Energie	$1.0 \cdot 10^{-7}$
Konvergenz der DFT-Dichte	$1.0 \cdot 10^{-10}$	Gradienten	$1.0 \cdot 10^{-4}$
DFT-Grids	m5 ^a		

^a TURBOMOLE -Einstellung

2 Parameter für die Dispersionskorrektur

Der Ansatz für die Dispersionskorrektur und die zugehörigen Parameter sind der Referenz [16] entnommen. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte sind.

Dispersionsparameter

$C_6(\text{i})$ in $\text{J} \cdot \text{nm}^6$	0.14 (H), 1.75 (C), 0.70 (O), 10.79 (Al), 9.23 (Si)
$s_6(\text{PBE})$	0.75

Dämpfungsfunktion

Dämpfungsfunktion	Gl. 2.14
d	20.0
R in pm	100.1 (H), 145.2 (C), 134.2 (O), 163.9 (Al), 171.6 (Si)

3 Graphit

Rechnungen unter Anwendung periodischer Randbedingungen

Programm	VASP [44, 45] Projector Augmented Wave (PAW)-Methode [111, 112]
Funktional	PBE [113]
Cutoff-Energie	1000 eV
K-Punkte	$16 \cdot 16 \cdot 8$, Monkhorst-Pack-Grid [114]

Clusterrechnungen

Programm	TURBOMOLE [115–117]
Funktional	PBE [113] mit Resolution of Identity [118]
Basissätze	TZVP [119] und def2-QZVP (QZVP2) [120]

Bindungslängen für Einzelpunktrechnungen

$d(\text{C} - \text{H})$	109 pm
--------------------------	--------

4 Struktur und Reaktivität von Butylkationen in der Gasphase

Programm	TURBOMOLE [115–117, 121–124]
Funktional	PBE [113] mit Resolution of Identity [118]
Post-HF-Methoden	MP2 [125] und CCSD(T) [126]
Basissätze	TZVP [119] und def2-QZVP (QZVP2) [120] cc-pVDZ, cc-pVTZ und cc-pVQZ [127, 128] Extrapolation: [90]

5 Die [PBE+D + Δ MP2 + Δ CCSD(T)]-Methode**Periodische Randbedingungen**

Programm	VASP [44, 45] Projector Augmented Wave (PAW)-Methode [111, 112]
Funktional	PBE [113]
Cutoff-Energie	400 eV
K-Punkte	$1 \cdot 1 \cdot 1$ (Γ -Punkt), Monkhorst-Pack-Grid [114]

Clusterrechnungen

Programm	TURBOMOLE [115–117, 121–123]
Funktional	PBE [113] mit Resolution of Identity [118]
Post-HF-Methoden	MP2 [125] und CCSD(T) [126]
Basissätze	TZVP [119] und def2-QZVP (QZVP2) [120] cc-pVTZ und cc-pVQZ [127–129] cc-pwCVTZ und cc-pwCVQZ [130] Extrapolation [90] und Counterpoisekorrektur [131]

Bindungslängen für Einzelpunktrechnungen

$d(\text{O} - \text{H})$	96.66 pm (SiO–H) und 96.28 pm (AlO–H) [43]
--------------------------	--

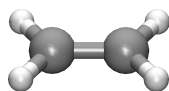
Strukturen der Kohlenwasserstoffe und Alkylkationen in der Gasphase

Einleitung

Methode: MP2/QZVP2 oder wie angegeben

Energien: CCSD(T)/cbs(3, 4) in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, relativ zum stabilsten Isomer

C_3^- und C_3^{R}

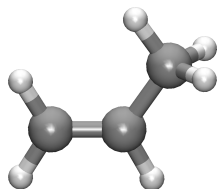


(K5-1)

D_{2h}

Abb. 1: C_2^-

C_3^- und C_3^{R}



(K5-2)

C_s , $0.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 2: C_3^-

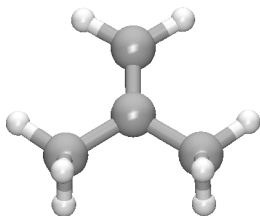


(K5-3)

D_{3h} , $30.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 3: C_3^{R}

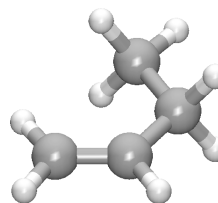
C_4^- und C_4^{R}



(K5-4)

C_{2v} , $0.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

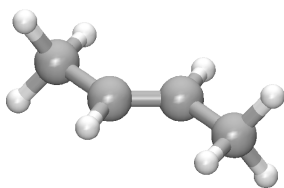
Abb. 4: $^1\text{C}_4^-$



(K5-5)

C_s , $15.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

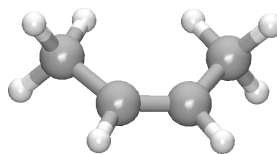
Abb. 5: $^{\text{N}}\text{C}_4^-$



(K5-6)

C_{2h} , $5.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

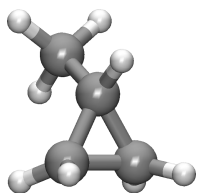
Abb. 6: ${}^E C_4^=$



(K5-7)

C_{2v} , $9.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

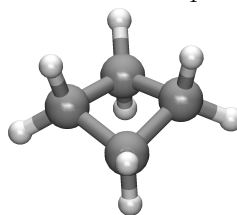
Abb. 7: ${}^Z C_4^=$



(K5-8)

C_s , $39.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 8: C_4^{3R}

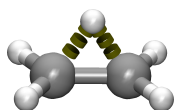


(K5-9)

D_{2d} , $37.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 9: C_4^{4R}

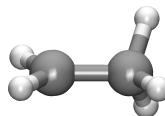
C_2^+



(K5-10)

C_{2v} , $0.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 10: $H^+ \cdot C_2^=$

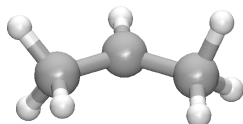


(K5-11)

C_s , $29.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 11: $[C_2^+]^\dagger$

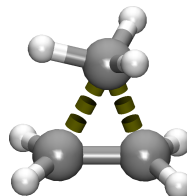
C_3^+



(K5-12)

C_s , $0.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

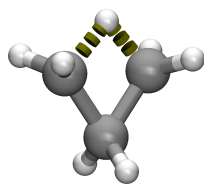
Abb. 12: C_3^+



(K5-13)

C_s , $25.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

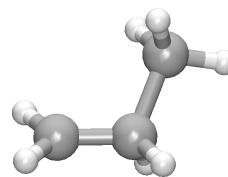
Abb. 13: $C^+ \cdot C_2^=$



(K5-14)

C_{2v} , $33.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 14: C_3^{4R+}

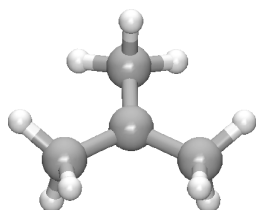


(K5-15)

C_1 , $86.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 15: $[C_3^+ / C^+ \cdot C_2^-]^+$

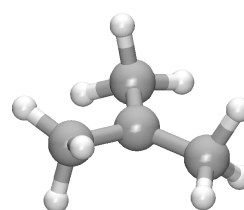
C_4^+ : Intermediate



(K5-16)

C_s , $0.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

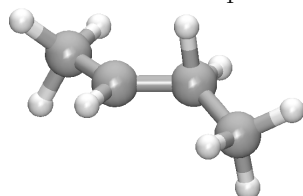
Abb. 16: ${}^tC_4^+$



(K5-16a) (PBE/QZVP2+D)

C_1 , $1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

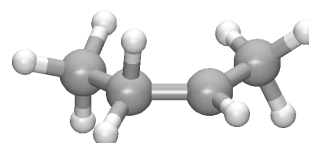
Abb. 17: ${}^tC_4^+$



(K5-17) (PBE/QZVP2+D)

C_1 , $58.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

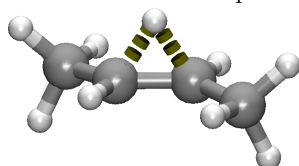
Abb. 18: $E^Z C_4^+$



(K5-18) (PBE/QZVP2+D)

C_1 , $59.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

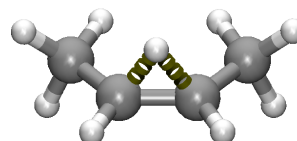
Abb. 19: $Z^Z C_4^+$



(K5-19)

C_2 , $53.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

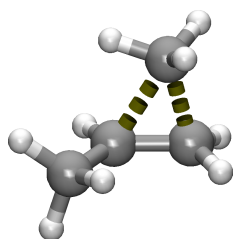
Abb. 20: $H^+ \cdot E C_4^-$



(K5-20)

C_s , $55.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

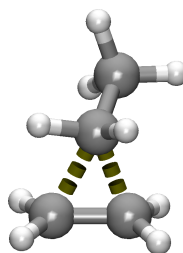
Abb. 21: $H^+ \cdot Z C_4^-$



(K5-21)

C_1 , $51.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 22: $C^+ \cdot C_3^-$

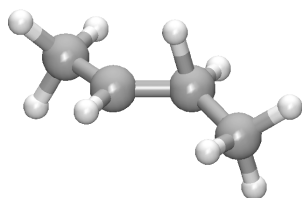


(K5-22)

C_1 , $83.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 23: $C_2^+ \cdot C_2^-$

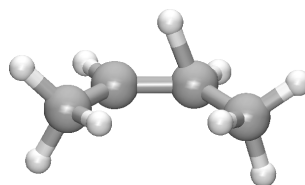
C_4^+ : Übergangsstrukturen



(K5-23) PBE/QZVP2+D

C_1 , $57.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

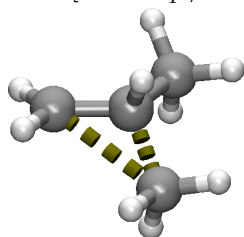
Abb. 24: $[H^+ \cdot {}^E C_4^- / {}^E {}^L C_4^+]^\ddagger$



(K5-24) PBE/QZVP2+D

C_1 , $58.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

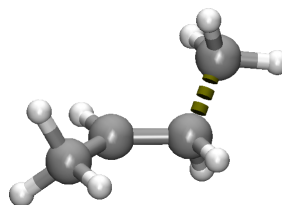
Abb. 25: $[H^+ \cdot {}^Z C_4^- / {}^Z {}^L C_4^+]^\ddagger$



(K5-25)

C_1 , $139.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

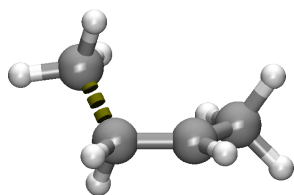
Abb. 26: $[{}^t C_4^+ / C^+ \cdot C_3^-]^\ddagger$



(K5-26)

C_1 , $64.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

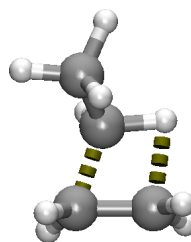
Abb. 27: $[H^+ \cdot {}^E C_4^- / C^+ \cdot C_3^-]^\ddagger$



(K5-27)

C_1 , $70.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

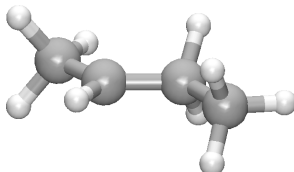
Abb. 28: $[\text{H}^+ \cdot {}^Z\text{C}_4^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\dagger$



(K5-28)

C_1 , $85.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

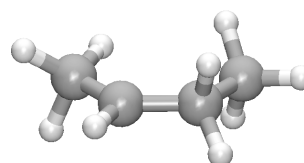
Abb. 29: $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}^+ \cdot \text{C}_3^-]^\dagger$



(K5-29)

C_s , $66.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

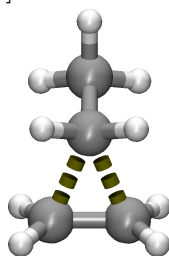
Abb. 30: $[\text{H}^+ \cdot {}^E\text{C}_4^- / \text{H}^+ \cdot {}^E\text{C}_4^-]^\dagger$



(K5-30)

C_s , $61.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 31: $[\text{H}^+ \cdot {}^Z\text{C}_4^- / \text{H}^+ \cdot {}^Z\text{C}_4^-]^\dagger$



(K5-31)

C_s , $61.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 32: $[\text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^- / \text{C}_2^+ \cdot \text{C}_2^-]^\dagger$

Literaturverzeichnis

- [1] NORSKOV, J. K. ; BLIGAARD, T. ; ROSSMEISL, J. ; CHRISTENSEN, C. H.: Towards the computational design of solid catalysts. In: *Nat Chem* 1 (2009), Nr. 1, S. 1755–4330. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.121>. – DOI 10.1038/nchem.121
- [2] HAFNER, Jürgen: Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. In: *Journal of Computational Chemistry* 29 (2008), Nr. 13, S. 2044–2078. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21057>. – DOI 10.1002/jcc.21057
- [3] HUANG, Patrick ; CARTER, Emily A.: Advances in Correlated Electronic Structure Methods for Solids, Surfaces, and Nanostructures. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 59 (2008), Nr. 1, S. 261–290. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093528>. – DOI 10.1146/annurev.physchem.59.032607.093528
- [4] WESOŁOWSKI, T. A. ; PARISEL, O. ; ELLINGER, Y. ; WEBER, J.: Comparative Study of Benzene...X (X = O₂, N₂, CO) Complexes Using Density Functional Theory: The Importance of an Accurate Exchange-Correlation Energy Density at High Reduced Density Gradients. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), Nr. 42, S. 7818–7825. <http://dx.doi.org/10.1021/jp970586k>. – DOI 10.1021/jp970586k
- [5] JUREČKA, Petr ; CERNÝ, Jirí ; HOBZA, Pavel ; SALAHUB, Dennis R.: Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with *ab initio* quantum mechanics calculations. In: *Journal of Computational Chemistry* 28 (2007), Nr. 2, S. 555–569. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20570>. – DOI 10.1002/jcc.20570

- [6] LANGRETH, D C. ; LUNDQVIST, B I. ; CHAKAROVA-KÄCK, S D. ; COOPER, V R. ; DION, M ; HYLDGAARD, P ; KELKKANEN, A ; KLEIS, J ; KONG, Lingzhu ; LI, Shen ; MOSES, P G. ; MURRAY, E ; PUZDER, A ; RYDBERG, H ; SCHRÖDER, E ; THONHAUSER, T: A density functional for sparse matter. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), Nr. 8, 084203. <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=8/a=084203>
- [7] TKATCHENKO, Alexandre ; SCHEFFLER, Matthias: Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), Nr. 7, S. 073005. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.102.073005
- [8] GRIMME, Stefan ; ANTONY, Jens ; EHRLICH, Stephan ; KRIEG, Helge: A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. In: *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010), Nr. 15, S. 154104. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>. – DOI 10.1063/1.3382344
- [9] YOUSAF, Kazim E. ; BROTHERS, Edward N.: Applications of Screened Hybrid Density Functionals with Empirical Dispersion Corrections to Rare Gas Dimers and Solids. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 6 (2010), Nr. 3, S. 864–872. <http://dx.doi.org/10.1021/ct900536n>. – DOI 10.1021/ct900536n
- [10] ZHU, Wuming ; TOULOUSE, Julien ; SAVIN, Andreas ; ÁNGYÁN, János G.: Range-separated density-functional theory with random phase approximation applied to noncovalent intermolecular interactions. In: *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010), Nr. 24, S. 244108. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3431616>. – DOI 10.1063/1.3431616
- [11] GRIMME, Stefan: Density functional theory with London dispersion corrections. In: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 1 (2011), Nr. 2, 211–228. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.30>. – DOI 10.1002/wcms.30. – ISSN 1759–0884
- [12] DOBSON, John F. ; GOULD, Tim: Calculation of dispersion energies. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012), Nr. 7, 073201. <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=7/a=073201>
- [13] WU, X. ; VARGAS, M. C. ; NAYAK, S. ; LOTRICH, V. ; SCOLES, G.: Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems.

- In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 19, S. 8748–8757. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1412004>. – DOI 10.1063/1.1412004
- [14] WU, Qin ; YANG, Weitao: Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions. In: *Journal of Chemical Physics* 116 (2002), Nr. 2, S. 515–524
- [15] GRIMME, Stefan: Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. In: *Journal of Computational Chemistry* 25 (2004), Nr. 12, S. 1463–1473. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20078>. – DOI 10.1002/jcc.20078
- [16] GRIMME, S.: Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. In: *J Comput Chem* 27 (2006), S. 1787–1799
- [17] HEPBURN, J. ; SCOLES, G. ; PENCO, R.: A simple but reliable method for the prediction of intermolecular potentials. In: *Chemical Physics Letters* 36 (1975), Nr. 4, S. 451–456
- [18] AHLRICHS, R. ; PENCO, R. ; SCOLES, G.: Intermolecular forces in simple systems. In: *Chemical Physics* 19 (1977), Nr. 2, S. 119–130. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(77\)85124-0](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(77)85124-0). – DOI 10.1016/0301-0104(77)85124-0
- [19] TUMA, Christian ; SAUER, Joachim: A hybrid MP2/planewave-DFT scheme for large chemical systems: proton jumps in zeolites. In: *Chemical Physics Letters* 387 (2004), Nr. 4-6, S. 388 – 394. <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.cplett.2004.02.056>. – DOI DOI: 10.1016/j.cplett.2004.02.056
- [20] SVELLE, S. ; TUMA, C. ; ROZANSKA, X. ; KERBER, T. ; SAUER, J.: Quantum Chemical Modeling of Zeolite-Catalyzed Methylation Reactions: Towards Chemical Accuracy for Barriers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), S. 816 – 825
- [21] CORMA, A.: Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. In: *Chemical Reviews* 95 (1995), Nr. 3, 559-614. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00035a006>. – DOI 10.1021/cr00035a006
- [22] PEREGO, Carlo ; INGALLINA, Patrizia: Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes. In: *Catalysis Today* 73 (2002), Nr. 1?2, 3 - 22. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00511-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00511-9). – DOI 10.1016/S0920-5861(01)00511-9. – ISSN 0920-5861

- [23] ONYESTYÁK, György: Comparison of butene skeletal isomerization selectivity over a pair of commercial H-ferrierites. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 104 (2007), Nr. 1 ? 3, S. 192 – 198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.004>. – DOI 10.1016/j.micromeso.2007.02.004
- [24] DOMOKOS, L ; LEFFERTS, L ; SESHAN, K ; LERCHER, J.A: Isomerization of Linear Butenes to iso-Butene over Medium Pore Zeolites: I. Kinetic Aspects of the Reaction over H-FER. In: *Journal of Catalysis* 197 (2001), Nr. 1, S. 68 – 80. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2000.3056>. – DOI 10.1006/jcat.2000.3056
- [25] KANGAS, Matias ; KUMAR, Narendra ; HARLIN, Elina ; SALMI, Tapio ; MURZIN, Dmitry Y.: Skeletal Isomerization of Butene in Fixed Beds. 1. Experimental Investigation and Structure?Performance Effects. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008), Nr. 15, S. 5402–5412. <http://dx.doi.org/10.1021/ie800061q>. – DOI 10.1021/ie800061q
- [26] MÉNORVAL, B. de ; AYRAULT, P. ; GNEP, N.S. ; GUINET, M.: n-Butene skeletal isomerization over HFER zeolites: Influence of Si/Al ratio and of carbonaceous deposits. In: *Applied Catalysis A: General* 304 (2006), Nr. 0, S. 1 – 13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.016>. – DOI 10.1016/j.apcata.2006.02.016
- [27] KANGAS, Matias ; SALMI, Tapio ; MURZIN, Dmitry Y.: Skeletal Isomerization of Butene in Fixed Beds. Part 2. Kinetic and Flow Modeling. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008), Nr. 15, S. 5413–5426. <http://dx.doi.org/10.1021/ie800062m>. – DOI 10.1021/ie800062m
- [28] MÉNORVAL, B. de ; AYRAULT, P. ; GNEP, N.S. ; GUINET, M.: Mechanism of n-butene skeletal isomerization over HFER zeolites: a new proposal. In: *Journal of Catalysis* 230 (2005), Nr. 1, S. 38 – 51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.021>. – DOI 10.1016/j.jcat.2004.09.021
- [29] CRAMER, Christopher J.: *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2. Wiley, 2004. – ISBN 0470091827
- [30] JENSEN, Frank: *Introduction to Computational Chemistry*. New York : Wiley, 1998. – ISBN 0417984256
- [31] NAYFEH, A.H.: *Introduction to Perturbation Techniques*. John Wiley & Sons, 1993. – ISBN 9783527618453

- [32] WARSHHEL, A. ; LEVITT, M.: Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. In: *Journal of Molecular Biology* 103 (1976), Nr. 2, S. 227 – 249. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2836\(76\)90311-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2836(76)90311-9). – DOI 10.1016/0022-2836(76)90311-9
- [33] EICHLER, Uwe ; KÖLMEL, Christoph M. ; SAUER, Joachim: Combining *Ab Initio* Techniques with Analytical Potential Functions for Structure Predictions of Large Systems: Method and Application to Crystalline Silica Polymorphs. In: *Journal of Computational Chemistry* 18 (1997), Nr. 4, S. 463–477. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199703\)18:4<463::AID-JCC2>3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199703)18:4<463::AID-JCC2>3.0.CO;2-R). – DOI 10.1002/(SICI)1096-987X(199703)18:4<463::AID-JCC2>3.0.CO;2-R
- [34] HOBZA, Pavel ; ZAHRADNIK, Rudolf: *Intermolecular Complexes*. Praha : Academia, 1988
- [35] HALGREN, Thomas A.: Representation of van der Waals (vdW) Interactions in Molecular Mechanics Force Fields: Potential Form, Combination Rules, and vdW Parameters. In: *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992), S. 7827–7843
- [36] JOHNSON, E. R. ; MACKIE, I. D. ; DiLABIO, G. A.: Dispersion interactions in density-functional theory. In: *Journal of Physical Organic Chemistry* 22 (2009), Nr. 12, S. 1099–1395. <http://dx.doi.org/10.1002/poc.1606>. – DOI 10.1002/poc.1606
- [37] SLATER, John C. ; KIRKWOOD, John G.: The Van Der Waals Forces in Gases. In: *Phys. Rev.* 37 (1931), Nr. 6, S. 682–697. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.37.682>. – DOI 10.1103/PhysRev.37.682
- [38] CASIMIR, H. B. G. ; POLDER, D.: The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces. In: *Phys. Rev.* 73 (1948), Nr. 4, S. 360–372. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.73.360>. – DOI 10.1103/PhysRev.73.360
- [39] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Berlin : de Gruyter, 2007
- [40] KARASAWA, N. ; GODDARD III, W. A.: Acceleration of Convergence for Lattice Sums. In: *J. Phys. Chem.* 93 (1989), S. 7320 – 7327

- [41] NIJBOER, B.R.A. ; WETTE, F.W. D.: On the calculation of lattice sums. In: *Physica* 23 (1957), Nr. 1-5, S. 309 – 321. [http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914\(57\)92124-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914(57)92124-9). – DOI 10.1016/S0031-8914(57)92124-9
- [42] KERBER, T. ; SIERKA, M. ; SAUER, J.: Application of semiempirical long-range dispersion corrections to periodic systems in density functional theory. In: *J. Comput. Chem.* 29 (2008), S. 2088 – 2097. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21069>. – DOI 10.1002/jcc.21069
- [43] SIERKA, Marek ; SAUER, Joachim: Structure and Reactivity of Silica and Zeolite catalysts by a Combined Quantum Mechanics - Shell Model Potential Approach Based on DFT. In: *Faraday Discussion* 106 (1997), S. 41–62. <http://dx.doi.org/10.1039/a701492i>. – DOI 10.1039/a701492i
- [44] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Oct, 11169–11186. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.11169
- [45] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Computational Materials Science* 6 (1996), Nr. 1, 15 - 50. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). – DOI 10.1016/0927-0256(96)00008-0. – ISSN 0927-0256
- [46] DOVESI, Roberto ; ORLANDO, Roberto ; CIVALLERI, Bartolomeo ; ROETTI, Carla ; SAUNDERS, Victor R. ; ZICOVICH-WILSON, Claudio M.: CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 220 (2005), Nr. 5, S. 571–573
- [47] VALIEV, M. ; BYLASKA, E.J. ; GOVIND, N. ; KOWALSKI, K. ; STRAATSMA, T.P. ; DAM, H.J.J. V. ; WANG, D. ; NIEPLOCHA, J. ; APRA, E. ; WINDUS, T.L. ; JONG, W.A. de: NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. In: *Computer Physics Communications* 181 (2010), Nr. 9, 1477 - 1489. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2010.04.018>. – DOI 10.1016/j.cpc.2010.04.018. – ISSN 0010-4655
- [48] GIRIFALCO, L. A. ; LAD, R. A.: Energy of Cohesion, Compressibility, and the Potential Energy Functions of the Graphite System. In: *J. Chem. Phys.* 25 (1956), S. 693–697

- [49] BENEDICT, L. X. ; CHOPRA, N. G. ; COHEN, M. L. ; ZETTL, A. ; LOUIE, S. G. ; CRESPI, V. H.: Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite. In: *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998), Nr. 5, S. 490–496. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01466-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01466-8). – DOI 10.1016/S0009-2614(97)01466-8
- [50] ZACHARIA, R. ; ULBRICHT, H. ; HERTEL, T.: Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. In: *Physical Review B* 69 (2004), S. 155406. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.155406>. – DOI 10.1103/PhysRevB.69.155406
- [51] ORTMANN, F. ; BECHSTEDT, F. ; SCHMIDT, W. G.: Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures. In: *Physical Review B* 73 (2006), S. 205101. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.205101>. – DOI 10.1103/PhysRevB.73.205101
- [52] LI, L. ; REICH, S. ; ROBERTSON, J.: Defect energies of graphite: Density-functional calculations. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 184109. <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevB.72.184109>. – DOI DOI: 10.1103/PhysRevB.72.184109
- [53] HASEGAWA, Masayuki ; NISHIDATE, Kazume: Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite. In: *Physical Review B* 70 (2004), S. 205431. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205431>. – DOI 10.1103/PhysRevB.70.205431
- [54] GRIMME, S. ; MUCK-LICHTENFELD, C. ; ANTONY, J.: Noncovalent Interactions between Graphene Sheets and in Multishell (Hyper)Fullerenes. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 11199–11207. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0720791>. – DOI 10.1021/jp0720791
- [55] BARONE, Vincenzo ; CASARIN, Maurizio ; FORRER, Daniel ; PAVONE, Michele ; SAMBI, Mauro ; VITTADINI, Andrea: Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. In: *Journal of Computational Chemistry* 30 (2009), Nr. 6, S. 934–939. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21112>. – DOI 10.1002/jcc.21112
- [56] DAPPE, Y. J. ; BASANTA, M. A. ; FLORES, F. ; ORTEGA, J.: Weak chemical interaction and van der Waals forces between graphene layers: A combined density functional and intermolecular perturbation theory approach. In: *Physical Review B* 74 (2006), S. 205434. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205434>. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.205434

- [57] RUBES, Miroslav ; BLUDSKY, Ota: Intermolecular $\pi - \pi$ interactions in solids. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), S. 2611–2615. <http://dx.doi.org/10.1039/b718701g>. – DOI 10.1039/b718701g
- [58] SILVESTRELLI, Pier L.: Van der Waals Interactions in DFT Made Easy by Wannier Functions. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), S. 053002. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.053002>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.100.053002
- [59] CHAKAROVA-KÄCK, Svetla D. ; SCHRÖDER, Elsebeth ; LUNDQVIST, Bengt I. ; LANGRETH, David C.: Application of van der Waals Density Functional to an Extended System: Adsorption of Benzene and Naphthalene on Graphite. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 146107. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.146107>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.96.146107
- [60] DONCHEV, A. G.: Ab initio quantum force field for simulations of nanostructures. In: *Physical Review B* 74 (2006), S. 235401
- [61] FORRER, Daniel: *private communication*. 2009
- [62] KAPLAN, Ilya G.: *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. John Wiley & Sons, 2006. – ISBN 0470863331
- [63] BEYER, Hans ; WALTER, Wolfgang: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. 22. S. Hirzel Verlag GmbH & Co, 1997. – ISBN 3777604852
- [64] BRÜCKNER, Reinhold: *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*. 2. Spektrum Akademischer Verlag, 2000. – ISBN 3860253638
- [65] OLAH, George A.: My Search for Carbocations and their Role in Chemistry. In: *Nobel Lecture* (1994)
- [66] *Kapitel 2*. In: PRAKASH, G.K.S. (Hrsg.) ; SCHLEYER, P.v.R. (Hrsg.): *Stable Carbocation Chemistry*. New York : Wiley-Interscience, 1997
- [67] AUE, Donald H.: Carbocations. In: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 1 (2011), Nr. 4, S. 487 – 508. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.12>. – DOI 10.1002/wcms.12
- [68] BLAKE, Thomas A. ; XANTHEAS, Sotiris S.: Structure, Vibrational Spectrum, and Ring Puckering Barrier of Cyclobutane. In: *The Journal of Physical Chemistry A*

- 110 (2006), Nr. 35, S. 10487 – 10494. <http://dx.doi.org/10.1021/jp062472r>. – DOI 10.1021/jp062472r
- [69] ŻURAWSKI, Bronisław ; AHLRICHS, Reinhart ; KUTZELNIGG, Werner: Have the ions C_2H_3^+ and C_2H_5^+ classical or non-classical structure? In: *Chemical Physics Letters* 21 (1973), Nr. 2, S. 309 – 313. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(73\)80142-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(73)80142-3). – DOI 10.1016/0009-2614(73)80142-3
- [70] HIRAO, K. ; YAMABE, S.: An accurate computational determination of the relative stabilities and structures of small carbonium ions. In: *Chemical Physics* 89 (1984), Nr. 2, S. 237 – 244. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)85312-4](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(84)85312-4). – DOI 10.1016/0301-0104(84)85312-4
- [71] HIRAOKA, Kenzo ; MORI, Toshiharu ; YAMABE, Shinichi: The gas-phase solvation of $\text{C}_2\text{H}+5$, $\text{s-C}_3\text{H}+7$, and $\text{s-C}_4\text{H}+9$ with CH_4 . The isomeric structures of $\text{C}_2\text{H}+5$ and $\text{C}_2\text{H}+5\ldots\text{CH}_4$. In: *Chemical Physics Letters* 207 (1993), Nr. 2-3, S. 178 – 184. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)87011-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(93)87011-Q). – DOI 10.1016/0009-2614(93)87011-Q
- [72] ANDREI, Horia-Sorin ; SOLCA, Nicola ; DOPFER, Otto: IR Spectrum of the Ethyl Cation: Evidence for the Nonclassical Structure. In: *Angewandte Chemie* 120 (2008), Nr. 2, S. 401 – 403. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200704163>. – DOI 10.1002/ange.200704163
- [73] RADOM, L. ; POPLE, J. A. ; BUSS, V. ; SCHLEYER, P. v. R.: Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. XI. Geometries and energies of C_3H_7^+ cations. In: *Journal of the American Chemical Society* 94 (1972), Nr. 2, S. 311 – 321. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00757a001>. – DOI 10.1021/ja00757a001
- [74] RAGHAVACHARI, Krishnan ; WHITESIDE, Robert A. ; POPLE, John A. ; SCHLEYER, Paul V. R.: Molecular orbital theory of the electronic structure of organic molecules. 40. Structures and energies of $\text{C}_1\text{-C}_3$ carbocations including effects of electron correlation. In: *Journal of the American Chemical Society* 103 (1981), Nr. 19, S. 5649 – 5657. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00409a004>. – DOI 10.1021/ja00409a004
- [75] KLOPPER, Wim. ; KUTZELNIGG, Werner.: MP2-R12 calculations on the relative stability of carbocations. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990),

- Nr. 14, S. 5625 – 5630. <http://dx.doi.org/10.1021/j100377a040>. – DOI 10.1021/j100377a040
- [76] SMITH, Brian J. ; RADOM, Leo: Assigning absolute values to proton affinities: a differentiation between competing scales. In: *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993), Nr. 11, S. 4885 – 4888. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00064a058>. – DOI 10.1021/ja00064a058
- [77] CHIAVARINO, Barbara ; CRESTONI, Maria E. ; FORNARINI, Simonetta ; LEMAIRE, Joel ; MAC ALEESE, Luke ; MAÎTRE, Philippe: Infrared Absorption Features of Gaseous Isopropyl Carbocations. In: *ChemPhysChem* 5 (2004), Nr. 11, S. 1679 – 1685. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200400295>. – DOI 10.1002/cphc.200400295
- [78] SIEBER, Stefan ; BUZEK, Peter ; R. SCHLEYER, Paul v. ; KOCH, Wolfram ; M CARNEIRO, Jose W.: The tert-butyl cation ($C_4H_9^+$) potential energy surface. In: *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993), Nr. 1, S. 259 – 270. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00054a037>. – DOI 10.1021/ja00054a037
- [79] RASUL, Golam ; CHEN, Jonathan L. ; PRAKASH, G. K. S. ; OLAH, George A.: Ab Initio/DFT/GIAO-CCSD(T) Computational Study of the t-Butyl Cation: Comparison of Experimental Data with Structures, Energetics, IR Vibrational Frequencies, and ^{13}C NMR Chemical Shifts Indicating Preferred Cs Conformation. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009), Nr. 24, S. 6795 – 6799. <http://dx.doi.org/10.1021/jp903002z>. – DOI 10.1021/jp903002z
- [80] BORONAT, M. ; VIRUELA, P. ; CORMA, A.: Theoretical Study on the Mechanism of the Superacid-Catalyzed Unimolecular Isomerization of n-Butane and 1-Butene. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 2, S. 633–637. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9514077>. – DOI 10.1021/jp9514077
- [81] DOUBERLY, Gary E. ; RICKS, Allen M. ; TICKNOR, Brian W. ; SCHLEYER, Paul v. R. ; DUNCAN, Michael A.: Infrared Spectroscopy of the tert-Butyl Cation in the Gas Phase. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 45, S. 13782 – 13783. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0753593>. – DOI 10.1021/ja0753593
- [82] WALKER, Gary E. ; KRONJA, Olga ; SAUNDERS, Martin: Isotopic Scrambling in Di- ^{13}C -labeled 2-Butyl Cation: Evidence for a Protonated Cyclopropane Intermediate. In: *The Journal of Organic Chemistry* 69 (2004), Nr. 10, S. 3598 – 3601. <http://dx.doi.org/10.1021/jo049951b>. – DOI 10.1021/jo049951b

- [83] VRČEK, Valerije ; KRONJA, Olga ; SAUNDERS, Martin: Stochastic Search for Isomers of the sec-Butyl Cation. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 3 (2007), Nr. 3, S. 1223 – 1230. <http://dx.doi.org/10.1021/ct600308b>. – DOI 10.1021/ct600308b
- [84] KATO, Tsuyoshi ; REED, Christopher A.: Putting tert-Butyl Cation in a Bottle. In: *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004), Nr. 22, S. 2908 – 2911. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200453931>. – DOI 10.1002/anie.200453931
- [85] HOLLENSTEIN, Sandro ; LAUBE, Thomas: Crystal structure of the tert-butyl cation. In: *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993), Nr. 16, S. 7240 – 7245. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00069a023>. – DOI 10.1021/ja00069a023
- [86] YANNONI, C. S. ; KENDRICK, R. D. ; MYHRE, P. C. ; BEBOUT, Deborah C. ; PETERSEN, Barry L.: The geometry of reactive intermediates by nutation NMR spectroscopy: the tert-butyl cation. In: *Journal of the American Chemical Society* 111 (1989), Nr. 16, S. 6440 – 6442. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00198a076>. – DOI 10.1021/ja00198a076
- [87] JURECKA, Petr ; SPONER, Jiri ; CERNY, Jiri ; HOBZA, Pavel: Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), Nr. 17, S. 1985–1993. <http://dx.doi.org/10.1039/B600027D>. – DOI 10.1039/B600027D
- [88] SAUNDERS, Martin ; HAGEN, Edward L.: Rearrangement Reactions of Secondary Carbonium Ions. Protonated Cyclopropane Intermediates from sec-Butyl Cation. In: *Journal of the American Chemical Society* 90 (1968), Nr. 24, S. 6882 – 6884. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01026a080>. – DOI 10.1021/ja01026a080
- [89] TUMA, Christian ; KERBER, Torsten ; SAUER, Joachim: The tert-Butyl Cation in H-Zeolites: Deprotonation to Isobutene and Conversion into Surface Alkoxides. In: *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010), Nr. 27, S. 4678–4680. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200907015>. – DOI 10.1002/anie.200907015
- [90] TUMA, Christian ; SAUER, Joachim: Treating dispersion effects in extended systems by hybrid MP2:DFT calculations protonation of isobutene in zeolite ferrierite. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), Nr. 34, S. 3955–3965. <http://dx.doi.org/10.1039/b608262a>. – DOI 10.1039/b608262a

- [91] HANSEN, Niels ; KERBER, Torsten ; SAUER, Joachim ; BELL, Alexis T. ; KEIL, Frerich J.: Quantum Chemical Modeling of Benzene Ethylation over H-ZSM-5 Approaching Chemical Accuracy: A Hybrid MP2:DFT Study. In: *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010), Nr. 33, S. 11525–11538. <http://dx.doi.org/10.1021/ja102261m>. – DOI 10.1021/ja102261m
- [92] KULPRATHIPANJA, S. (Hrsg.): *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. John Wiley & Sons, 2010. – ISBN 9783527325054
- [93] HUNGER, Michael: Applications of in situ spectroscopy in zeolite catalysis. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005), Nr. 3, S. 241 – 255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.037>. – DOI 10.1016/j.micromeso.2005.01.037. – ISSN 1387–1811
- [94] PARKER, Wallace O.: NMR Spectroscopy Applied to Zeolite Catalysis: Progress and Prospects. In: *Comments on Inorganic Chemistry* 22 (2000), Nr. 1-2, S. 31–73. <http://dx.doi.org/10.1080/02603590008050863>. – DOI 10.1080/02603590008050863
- [95] ARPE, H.-J.: *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*. 6. Wiley-VCH Verlag, 2007. – ISBN 978–3527315406
- [96] VAUGHAN, P. A.: The crystal structure of the zeolite ferrierite. In: *Acta Crystallographica* 21 (1966), Nr. 6, S. 983 – 990. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X66004298>. – DOI 10.1107/S0365110X66004298
- [97] OYOUNG, C.L. ; PELLET, R.J. ; CASEY, D.G. ; UGOLINI, J.R. ; SAWICKI, R.A.: Skeletal Isomerization of 1-Butene on 10-Member Ring Zeolite Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 151 (1995), Nr. 2, S. 467 – 469. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1995.1051>. – DOI 10.1006/jcat.1995.1051
- [98] DEER, W.A. ; HOWIE, R.A. ; ZUSSMAN, J. ; WISE, W.S.: *Rock-Forming Minerals: Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites*. Geological Society, 2004 (Rock Forming Minerals Series). <http://books.google.com/books?id=c4H5TsJbUdsC>. – ISBN 9781862391444
- [99] KUPERMAN, Alex ; NADIMI, Susan ; OLIVER, Scott ; OZIN, Geoffrey A. ; GARCÉS, Juan M. ; OLKEN, Michael M.: Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves. In: *Nature* 365 (1993), S. 239 – 242. <http://dx.doi.org/10.1038/365239a0>. – DOI 10.1038/365239a0

- [100] BORONAT, M. ; VIRUELA, P. ; CORMA, A.: Theoretical Study of the Mechanism of Zeolite-Catalyzed Isomerization Reactions of Linear Butenes. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998), Nr. 6, S. 982–989. <http://dx.doi.org/10.1021/jp972672q>. – DOI 10.1021/jp972672q
- [101] LI, Hui-Ying ; PU, Min ; LIU, Kun-Hui ; ZHANG, Bao-Fang ; CHEN, Biao-Hua: A density-functional theory study on double-bond isomerization of 1-butene to cis-2-butene catalyzed by zeolites. In: *Chemical Physics Letters* 404 (2005), Nr. 4-6, S. 384 – 388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.097>. – DOI 10.1016/j.cplett.2005.01.097
- [102] CORREA, Rodrigo J. ; MOTA, Claudio J. A.: Theoretical study of protonation of butene isomers on acidic zeolite: the relative stability among primary, secondary and tertiary alkoxy intermediates. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 375–380. <http://dx.doi.org/10.1039/B104837F>. – DOI 10.1039/B104837F
- [103] VIRUELA-MARTIN, P. ; ZICOVICH-WILSON, C. M. ; CORMA, A.: Ab initio molecular orbital calculations of the protonation of propylene and isobutene by acidic hydroxyl groups of isomorphously substituted zeolites. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993), Nr. 51, S. 13713–13719. <http://dx.doi.org/10.1021/j100153a047>. – DOI 10.1021/j100153a047
- [104] NIEMINEN, Ville ; SIERKA, Marek ; MURZIN, Dmitry Y. ; SAUER, Joachim: Stabilities of C₃–C₅ alkoxide species inside H-FER zeolite: a hybrid QM/MM study. In: *Journal of Catalysis* 231 (2005), Nr. 1, S. 393–404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.035>. – DOI 10.1016/j.jcat.2005.01.035
- [105] BORONAT, M. ; CORMA, A.: Are carbenium and carbonium ions reaction intermediates in zeolite-catalyzed reactions? In: *Applied Catalysis A: General* 336 (2008), Nr. 1-2, S. 2 – 10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.050>. – DOI 10.1016/j.apcata.2007.09.050
- [106] CHENG, Lei ; CURTISS, Larry A. ; ASSARY, Rajeev S. ; GREELEY, Jeffrey ; KERBER, Torsten ; SAUER, Joachim: Adsorption and Diffusion of Fructose in Zeolite HZSM-5: Selection of Models and Methods for Computational Studies. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), Nr. 44, S. 21785–21790. <http://dx.doi.org/10.1021/jp2062018>. – DOI 10.1021/jp2062018
- [107] NAMUANGRUK, Supawadee ; TANTANAK, Duangkamol ; LIMTRAKUL, Jumras: Application of ONIOM calculations in the study of the effect of the zeolite framework

- on the adsorption of alkenes to ZSM-5. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (2006), Nr. 1-2, S. 113 – 121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.060>. – DOI 10.1016/j.molcata.2006.04.060
- [108] GUO, Yu-Hua ; PU, Min ; WU, Jing-Yi ; ZHANG, Jia-Ying ; CHEN, Biao-Hua: Theoretical study of the cracking mechanisms of linear $\hat{\text{Ipm}}$ -olefins catalyzed by zeolites. In: *Applied Surface Science* 254 (2007), Nr. 2, S. 604 – 609. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.039>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2007.06.039
- [109] GLEESON, Duangkamol: Skeletal Isomerization of Butene in Ferrierite: Assessing the Energetic and Structural Differences between Carbenium and Alkoxide Based Pathways. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011), Nr. 51, 14629–14636. <http://dx.doi.org/10.1021/jp207683p>. – DOI 10.1021/jp207683p
- [110] CIVALLERI, Bartolomeo ; ZICOVICH-WILSON, Claudio M. ; VALENZANO, Loredana ; UGLIENGO, Piero: B3LYP augmented with an empirical dispersion term (B3LYP-D*) as applied to molecular crystals. In: *CrystEngComm* 10 (2008), S. 405–410. <http://dx.doi.org/10.1039/B715018K>. – DOI 10.1039/B715018K
- [111] BLÖCHL, P. E.: Projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Dec, 17953–17979. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>. – DOI 10.1103/PhysRevB.50.17953
- [112] KRESSE, G. ; JOUBERT, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Jan, 1758–1775. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.1758
- [113] PERDEW, John P. ; BURKE, Kieron ; ERNZERHOF, Matthias: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Oct, 3865–3868. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [114] MONKHORST, Hendrik J. ; PACK, James D.: Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), Jun, 5188–5192. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>. – DOI 10.1103/PhysRevB.13.5188
- [115] *TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.*

- [116] TREUTLER, Oliver ; AHLRICHS, Reinhart: Efficient molecular numerical integration schemes. In: *The Journal of Chemical Physics* 102 (1995), Nr. 1, 346-354. <http://dx.doi.org/10.1063/1.469408>. – DOI 10.1063/1.469408
- [117] HÄSER, Marco ; AHLRICHS, Reinhart: Improvements on the direct SCF method. In: *Journal of Computational Chemistry* 10 (1989), Nr. 1, 104–111. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540100111>. – DOI 10.1002/jcc.540100111. – ISSN 1096–987X
- [118] EICKORN, Karin ; TREUTLER, Oliver ; ÖHM, Holger ; HÄSER, Marco ; AHLRICHS, Reinhart: Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. In: *Chemical Physics Letters* 240 (1995), Nr. 4, 283 - 290. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00621-A](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(95)00621-A). – DOI 10.1016/0009-2614(95)00621-A. – ISSN 0009-2614
- [119] EICKORN, Karin ; WEIGEND, Florian ; TREUTLER, Oliver ; AHLRICHS, Reinhart: Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. In: *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 97 (1997), 119-124. <http://dx.doi.org/10.1007/s002140050244>. – ISSN 1432-881X. – 10.1007/s002140050244
- [120] WEIGEND, Florian ; AHLRICHS, Reinhart: Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), 3297-3305. <http://dx.doi.org/10.1039/B508541A>. – DOI 10.1039/B508541A
- [121] HÄTTIG, Christof ; WEIGEND, Florian: CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. In: *The Journal of Chemical Physics* 113 (2000), Nr. 13, 5154-5161. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1290013>. – DOI 10.1063/1.1290013
- [122] HÄTTIG, Christof ; HALD, Kasper: Implementation of RI-CC2 triplet excitation energies with an application to trans-azobenzene. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), 2111-2118. <http://dx.doi.org/10.1039/B110847F>. – DOI 10.1039/B110847F
- [123] HÄTTIG, Christof ; HELLWEG, Arnim ; KOHN, Andreas: Distributed memory parallel implementation of energies and gradients for second-order Moller-Plesset perturbation theory with the resolution-of-the-identity approximation. In: *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.* 8 (2006), 1159-1169. <http://dx.doi.org/10.1039/B515355G>. – DOI 10.1039/B515355G
- [124] DEGLMANN, Peter ; MAY, Klaus ; FURCHE, Filipp ; AHLRICHS, Reinhart: Nuclear second analytical derivative calculations using auxiliary basis set expansions. In: *Chemical Physics Letters* 384 (2004), Nr. 1-3, 103-107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.080>. – DOI 10.1016/j.cplett.2003.11.080. – ISSN 0009–2614
- [125] MØLLER, Chr. ; PLESSET, M. S.: Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. In: *Phys. Rev.* 46 (1934), Oct, 618–622. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>. – DOI 10.1103/PhysRev.46.618
- [126] ČÍŽEK, Jiří: On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. In: *The Journal of Chemical Physics* 45 (1966), Nr. 11, 4256-4266. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1727484>. – DOI 10.1063/1.1727484
- [127] THOM H. DUNNING, Jr.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. In: *The Journal of Chemical Physics* 90 (1989), Nr. 2, 1007-1023. <http://dx.doi.org/10.1063/1.456153>. – DOI 10.1063/1.456153
- [128] WOON, David E. ; THOM H. DUNNING, Jr.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. In: *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993), Nr. 2, 1358-1371. <http://dx.doi.org/10.1063/1.464303>. – DOI 10.1063/1.464303
- [129] WOON, David E. ; THOM H. DUNNING, Jr.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon. In: *The Journal of Chemical Physics* 103 (1995), Nr. 11, 4572-4585. <http://dx.doi.org/10.1063/1.470645>. – DOI 10.1063/1.470645
- [130] PETERSON, Kirk A. ; THOM H. DUNNING, Jr.: Accurate correlation consistent basis sets for molecular core–valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited. In: *The Journal of Chemical Physics* 117 (2002), Nr. 23, 10548-10560. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1520138>. – DOI 10.1063/1.1520138
- [131] BOYS, S.F. ; BERNARDI, F.: The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors.

In: *Molecular Physics* 19 (1970), Nr. 4, 553-566. <http://dx.doi.org/10.1080/00268977000101561>. – DOI 10.1080/00268977000101561

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 02. April 2012

Torsten Kerber

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Prof. Dr. Joachim Sauer für die Betreuung dieser Arbeit bedanken. Diese Arbeit konnte nur durch das mir entgegengebrachte, große Vertrauen und die stetige Unterstützung entstehen. Ich möchte mich hiermit bei allen Kollegen des Arbeitskreises Sauer an der Humboldt-Universität für die gute Arbeitsatmosphäre, die vielen hilfreichen Diskussionen und Anregungen bedanken. Die großartige Arbeit von Thomas Dargel ermöglichte es mir, die Computerressourcen der Arbeitsgruppe optimal zu nutzen.

Ich möchte mich bei den Gutachtern für die Bereitschaft zur Bewertung dieser Arbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Xavier Rozanska, den ich zunächst als Kollegen und inzwischen als Freund, zu schätzen gelernt habe.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch meinen Eltern und meiner Schwiegermutter. Ohne Eure Unterstützung hätte ich die Arbeit nicht vollenden können. Mein größter Dank gilt meiner Frau Rachel. Ihre Liebe und Unterstützung inspiriert mich jeden Tag aufs Neue.